

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto



**Caraterização Morfológica, Mecânica e Tribológica
de Filmes Diamond-like Carbon**

Helder Miguel Serdoura Silva

VERSÃO FINAL

Dissertação realizada no âmbito do
Mestrado Integrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Doutor Fernando Jorge Monteiro

Co-orientador: Eng. Ricardo Alexandre

3 de Julho de 2013

<i>CANDIDATO</i>	Hélder Miguel Serdoura da Silva	<i>Código</i>	200803901
<i>TÍTULO</i>	Caracterização Morfológica, Mecânica e Tribológica de Filmes Diamond-like Carbon		
<i>DATA</i>	29 de Julho de 2013		
<i>LOCAL</i>	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto - Sala F103 - 15h30		
<i>JÚRI</i>	<i>Presidente</i>	Professor Doutor Luís Filipe Malheiros de Freitas Ferreira	DEMM/FEUP
	<i>Arguente</i>	Professora Doutora Ana Maria Pires Pinto	DEM/EEUM
	<i>Orientador</i>	Professor Doutor Fernando Jorge Mendes Monteiro	DEMM/FEUP

For where your treasure is, there your heart will be also.

Harry Potter and the Deathly Hallows

RESUMO

O objectivo deste trabalho foi a caracterização morfológica, mecânica e tribológica dos filmes Diamond-like carbon, produzidos na empresa TEandM – Tecnologia e Engenharia de Materiais S.A., por deposição física em fase de vapor e deposição química em fase de vapor assistida por plasma. Houve ainda uma tentativa de melhoria das propriedades dos filmes, através da modificação dos parâmetros de deposição.

Para quantificar o número de ligações sp^3 destes filmes foram realizados ensaios de espectroscopia Raman e para observação da superfície e secção transversal foi usada microscopia electrónica de varrimento. Mecanicamente os filmes foram caracterizados através de ensaios de microdureza Vickers. Por fim foram executados ensaios pino-disco, para medir coeficientes de desgaste dos filmes.

ABSTRACT

The main aim of this work was to characterize Diamond-like carbon films, already produced by TEandM – Tecnologia e Engenharia de Materiais S.A., concerning their morphology, mechanical and tribological properties. These films were produced by unbalanced magnetron sputtering and plasma enhanced chemical vapour deposition. There were also modifications in some deposition parameters in order to improve even further the properties of the films.

Scanning electron microscopy and Raman spectroscopy were used, the first to observe both surface and cross-section of the films, and the second to quantify sp^3 bonds on carbon atoms. Micro hardness tests were performed to characterize the films mechanically. Finally the pin-on-disk test was used to measure wear coefficients.

AGRADECIMENTOS

A primeira palavra vai para a minha família, em especial para os meus pais, me deram desde o início deste longo o percurso, todo o apoio, incentivo e estabilidade, para que eu pudesse hoje estar aqui a escrever estas palavras. A eles devo quem sou.

À Marta pela confiança e crer nas minhas capacidades, por estar comigo no bom e no menos bom e sobretudo pelo sorriso de incentivo que tantas vezes me suportou.

Ao professor Fernando Jorge Monteiro, por ser o primeiro responsável pela realização deste estágio e por toda a disponibilidade e ajuda prestada durante antes e durante o início da dissertação.

Ao Engenheiro Ricardo Alexandre pelo empenho que mostrou para que eu pudesse levar a bom porto este projeto.

Aos trabalhadores da TeandM pelo espírito de camaradagem.

Ao professor Luís Filipe Malheiros pela imediata resposta aos meus pedidos durante o estágio tornando possível a realização das observações no CEMUP.

Ao CEMUP, personalizado no técnico Rui Rocha, pelas imagens fantásticas que conseguiu e pela ajuda na interpretação das mesmas.

À Universidade de Aveiro e aos professores Fernando Monteiro e António José Fernandes, em especial a este último, pelas análises de espectroscopia Raman e por me ajudar em algumas das conclusões tiradas.

Finalmente a todos aqueles que de forma direta ou indireta me ajudaram durante esta caminhada e que me continuarão a ajudar nesta nova que começa.

ÍNDICE

1	APRESENTAÇÃO DA EMPRESA	1
2	DLC (DIAMOND-LIKE CARBON) – CLASSIFICAÇÃO E ESTRUTURA ATÓMICA.....	2
3	PROCESSOS DE DEPOSIÇÃO.....	5
3.1	SPUTTERING.....	5
3.2	MAGNETRON SPUTTERING	5
3.3	UNBALANCED MAGNETRON SPUTTERING (UMS).....	6
3.4	PLASMA ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION (PECVD)	7
3.5	DEPOSIÇÃO DE FILMES DLC	7
4	ESPECTROSCOPIA RAMAN DE FILMES DE CARBONO.....	8
5	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA	12
5.1	DUREZA E MÓDULO DE ELASTICIDADE	12
6	CARACTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA.....	15
6.1	FRICÇÃO.....	15
6.2	DESGASTE	16
6.3	FRICÇÃO E DESGASTE EM FILMES DIAMOND-LIKE CARBON	17
6.4	ENSAIOS TRIBOLÓGICOS	19
6.4.1	<i>Teste de Risca</i>	19
6.4.2	<i>Ensaio Pino-Disco</i>	20
6.5	MICROSCOPIA ELETRÓNICA DE VARRIMENTO	20
7	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	24
7.1	DEPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS	24
7.2	ENSAIO DE MICRODUREZA	29
7.3	MICROSCOPIA ELETRÓNICA DE VARRIMENTO	30
7.4	ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	31
7.5	ENSAIOS TRIBOLÓGICOS	31
8	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
8.1	ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA RAMAN	32
8.2	MICRODUREZA.....	37
8.3	ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÓNICA DE VARRIMENTO	39
8.4	ENSAIOS BOLA-DISCO.....	47
9	CONCLUSÕES E POSSÍVEIS DESENVOLVIMENTOS.....	48
10	BIBLIOGRAFIA	49

Lista de Figuras

Figura 1 – Estrutura espacial das orbitais híbridas sp^3 , sp^2 e sp^1 [2]	2
Figura 2 – Diagrama Ternário das ligações existentes no Diamond-like carbon [2].....	4
Figura 3 – Esquema que representa o processo de pulverização catódica por magnetron não balanceado [9].....	6
Figura 4 – Vetores próprios dos movimentos que dão origem a) ao pico G e b) ao pico D [14].....	9
Figura 5 – Modelo de três estágios desenvolvido por Ferrari e Robertson [14].....	11
Figura 6 - Gráfico que relaciona o valor de $I(D)/I(G)$ com o diametro dos clusters de grafite. Do lado direito verifica-se uma relação inversamente proporcional entre os valores destas duas variáveis (Tuinstra e Koenig). Do lado esquerdo verifica-se uma relação diretamente proporcional entre as duas variáveis (Ferrari e Robertson) [15]....	12
Figura 7 – Estrutura atômica dos quatro tipos de carbono considerados no modelo de três estágios, seguindo uma trajetória de amorfização [15].....	12
Figura 8 – Representação esquemática do princípio da nanoindentação. P representa a carga aplicada, h a profundidade máxima de penetração, h_f representa a profundidade final da indentação, h_c é a profundidade de contato, h_s é a altura da superfície aquando da aplicação da carga e a é o raio de contato [21].....	14
Figura 9 – Exemplo de uma curva carga vs penetração para um material que apresenta deformação plástica [22].....	15
Figura 10 – Três principais contribuições para o fenómeno de fricção. F_n representa a força normal e F_t a força tangencial [23].....	16
Figura 11 – Forças de ligação em fenómenos de adesão em diversos tipos de filmes DLC e para diversos ambientes e os respectivos coeficientes de fricção [25].....	19
Figura 12 – Esquema simplificado de um SEM [29].....	21
Figura 13 – Eletrões e fótons detetados por um MEV [29].....	22
Figura 14 – Camara aberta da CC 800/8. Visíveis estão três dos quatro alvos que podem ser utilizados na pulverização catódica e ainda a mesa rotacional que permite a distribuição uniforme do filme.....	24
Figura 15 – a) Exemplo de um alvo de cromo utilizado. b) Exemplo de um alvo de grafite utilizado.....	26

Figura 16 - Substratos utilizados nas deposições de DLC. a) amostra para análise ao microscópio eletrônico de varrimento; b) amostras para ensaios de microdureza e espectroscopia raman; c) amostras para ensaio pino-disco.....	27
Figura 17 – Etapas do processo de obtenção de filmes DLC neste trabalho.....	28
Figura 18 – Equipamento que permitiu realizar os ensaios de microdureza e método de medição das diagonais da indentação.....	30
Figura 19 – Microscópio Eletrônico de varrimento por emissão de campo JSM-6301F.....	30
Figura 20 – Equipamento de Micro-Raman utilizado neste trabalho.....	31
Figura 21 - Espectro do filme DLC Depositado por UMS a 345°C obtido com um comprimento de onda de 532nm.....	33
Figura 22 - Espectro do filme DLC Depositado por PACVD a 180°C obtido com um comprimento de onda de 532nm.....	33
Figura 23 – Espectro do filme DLC depositado por PACVD e UMS obtido com um comprimento de onda de 532nm.....	34
Figura 24 – Espectro do filme DLC depositado por UMS a 220°C e 100V obtido com um comprimento de onda de 532nm.....	34
Figura 25 – Espectro do revestimento de nitreto de cromo depositado por obtido com um comprimento de onda de 532nm.....	34
Figura 26 – Modelo de três estágios desenvolvido por Ferrari e Robertson, com os valores de $I(D)/I(G)$ e Posição (G) para os filmes deste trabalho assinalados.....	36
Figura 27 – Gráfico que apresenta os diversos resultados de dureza para os filmes depositados.....	38
Figura 28 – Estrutura superficial d filme depositado por PACVD ampliada 20000 vezes.....	39
Figura 29 - Estrutura superficial d filme depositado por UMS a alta temperatura ampliada 20000 vezes.....	40
Figura 30 - Secção transversal do filme depositado por PACVD ampliado a 20000 vezes.....	40
Figura 31 – Secção transversal do filme depositado por UMS a alta temperatura com uma ampliação de 20000 vezes, obtida por elétrons secundários.....	41
Figura 32 – Análise por elétrons retrodifundidos da Secção transversal do revestimento obtido por PACVD, com uma ampliação de 5000 vezes.	42

Figura 33 - Análise por elétrons retrodifundidos da Secção transversal do revestimento obtido por UMS de alta temperatura, com uma ampliação de 20000 vezes.....	42
Figura 34 – Espetro EDS do último filme depositado durante o processo de UMS.....	43
Figura 35 – Espetro EDS do segundo filme depositado durante o processo de UMS...	44
Figura 36 – Espetro EDS do primeiro filme depositado durante o processo de UMS...	44
Figura 37 – Espetro EDS do terceiro filme depositado durante o processo de PACVD.....	45
Figura 38 – Espetro EDS do segundo filme depositado, durante o processo de PACVD.....	46
Figura 39 – Espetro EDS do primeiro filme depositado, durante o processo de PACVD.....	46
Figura 40 - Amostras de bola-disco após ensaio. a) filme depositado por PACVD + UMS; b) filme depositado por UMS a 220°C e 75V; c) filme depositado por UMS a 345°C.....	47

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Especificações do aço utilizado como substrato neste trabalh. Dados Fornecidos pela empresa Thyssen Krupp.....	27
Tabela 2 – Parâmetros de deposição dos vários ensaios.....	29
Tabela 3 – Condições utilizadas em cada um dos ensaios.....	32
Tabela 4 – Parâmetros dos quatro picos analisados com um comprimento de onda de 532nm.....	35
Tabela 5 – Resultados da Medição de dureza dos diversos filmes depositados.....	39
Tabela 6 – Parâmetros medidos e calculados através do ensaio de desgaste.....	47

Abreviaturas e Símbolos

a-C – Amorphous Carbon

a-C:H – Hydrogenated Amorphous Carbon

APS – Atmospheric Plasma Spraying

CEMUP – Centro de Materiais da Universidade do Porto

CNC – Controlo Numérico Computurizado

CTCV – Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro

CVD – Chemical Vapour Deposition

DC – Direct Current

EAWS – Electric Arc Wire Spraying

EDS – Energy Dispersive X-Ray

EELS – Electron Energy-loss Spectroscopy

FCVA – Filtered Cathodic Vacuum Arc

FESEM – Field Emission Scanning Electron Microscopy

HVOF – High Velocity Oxi Fuel

IBD – Ion Beam Deposition

MEV – Microscópio Eletrónico de Varrimento

NMR – Nuclear Magnetic Resonance

PACVD/PECVD – Plasma Assisted/Enhanced Chemical Vapour Deposition

PLD – Pulsed Laser Deposition

PVD – Physical Vapour Deposition

RF - Radiofrequency

SEM – Scanning Electron Microscopy

ta-C – Tetrahedral Amorphous Carbon

ta-C:H – Hydrogenated Tetrahedral Amorphous Carbon

UMS – Unbalanced Magnetron Sputtering

XPS – X-ray photoelectron spectroscopy

1 APRESENTAÇÃO DA EMPRESA

A TEandM – Tecnologia e Engenharia de Materiais, S.A. é uma empresa inserida no Parque Industrial de Taveiro, lote 41e 42, com cerca de 5000m², que se dedica à produção de revestimentos técnicos de elevado desempenho. Foi fundada em 2000, nascendo de uma combinação de conhecimentos entre o Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro (CTCV) e a Durit – Metalurgia Portuguesa do Tungsténio.

A empresa executa revestimentos através de cinco técnicas:

- HVOF – High Velocity Oxi Fuel;
- EAWS – Electric Arc Wire Spraying;
- APS – Atmospheric Plasma Spraying;
- PACVD – Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition;
- PVD – Physical Vapour Deposition.

As três primeiras técnicas são responsáveis pela produção de filmes com espessura elevada entre 100 e 1000µm, enquanto as duas últimas dão origem a filmes finos entre 1 e 5µm.

A empresa possui ainda linhas de maquinaria onde se incluem tornos e fresadoras mecânicas, retificadoras CNC, entre outros equipamentos.

A TeandM encontra-se certificada pela Bureau Veritas Certification em conformidade com as normas ISO 9001 – Sistema de Gestão da Qualidade, AS 9100 – Aerospace Series - EUA, EN 9100 – UE e NP 4457 – Gestão da Investigação Desenvolvimento e Inovação (IDI).

A empresa define como Visão: “Seremos uma empresa reconhecida internacionalmente pela capacidade de desenvolver soluções inovadoras recorrendo a aplicações de materiais avançados, tecnologias de revestimentos e de componentes de geometria complexa.” e como Missão: “A TEandM assume-se como uma empresa líder na disponibilização a todo o mercado global de aplicações de materiais avançados, de filmes espessos (projecção térmica) e de filmes finos (PVD).

2 DLC (DIAMOND-LIKE CARBON) – CLASSIFICAÇÃO E ESTRUTURA ATÓMICA

O DLC é uma fase metastável do carbono que apresenta estrutura amorfa, onde existe um número relevante de ligações sp^3 , sendo que o resto das ligações existentes no carbono são sp^2 e sp^1 . Pode ainda conter ou não grandes percentagens de hidrogénio. As ligações sp^3 são responsáveis por conferir propriedades mecânicas, físicas e tribológicas interessantes. Existem diversas formas de DLC que variam consoante a percentagem de ligações sp^3 e sp^2 e ainda a percentagem de hidrogénio.

Para poder compreender o tipo de ligações que o carbono pode estabelecer e posteriormente as suas propriedades, é necessário recuar à distribuição dos seus eletrões pelas diferentes orbitais. Assim, facilmente se verifica que a sua distribuição eletrónica é $2s^2 2p_x^1 2p_y^1$, o que faria antever que o carbono pudesse fazer apenas duas ligações. Porém, o carbono é capaz de efetuar quatro ligações quando lhe é fornecida energia passando um dos eletrões da orbital $2s$ para a orbital $2p_z$. Deste modo a configuração eletrónica do carbono passa a ser $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$, existindo quatro eletrões desemparelhados cada um numa orbital diferente. Desta maneira ocorre o fenómeno de formação de orbitais híbridas através da combinação entre orbitais $2s$ e $2p$ dando origem a orbitais sp . O carbono pode dar origem a quatro orbitais sp^3 , como no caso do diamante, a três orbitais sp^2 , configuração típica da grafite, ou ainda a duas orbitais sp . Cada um dos quatro eletrões de valência ocupa uma orbital diferente, qualquer que sejam os tipos de orbitais formadas. A Figura 1 apresenta os três tipos de orbitais híbridas e a sua distribuição espacial que se podem formar para o carbono [1], [2], [3].

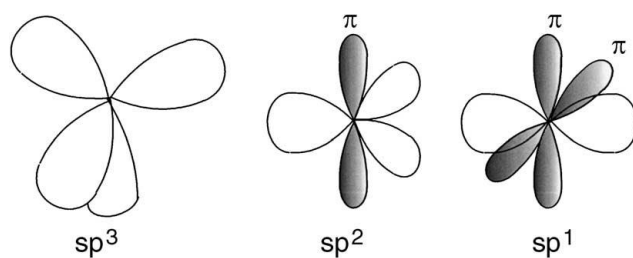


Figura 1 – Estrutura espacial das orbitais híbridas sp^3 , sp^2 e sp^1 [2].

As orbitais sp^3 têm uma orientação espacial tetraédrica e dão origem a ligações fortes do tipo σ com átomos da vizinhança. No segundo caso existem três orbitais híbridas sp^2 que, tal como no caso anterior, formam ligações fortes do tipo σ . Estas ligações encontram-se no mesmo plano e formam um triângulo. A quarta orbital que não é

híbrida, a $2p_z$, forma um ângulo de 90° com o plano das ligações híbridas. Esta orbital dá origem a uma ligação do tipo π com um ou mais átomos que se encontram à volta. Esta ligação é mais fraca do que a ligação σ . Quando o átomo forma apenas duas orbitais híbridas sp^1 , estas formam ligações do tipo σ com outros átomos no eixo dos xx . As duas orbitais restantes, $2p_y$ e $2p_z$ formam ligações π .

Após analisar as ligações que os átomos de carbono efetuam entre eles, percebe-se que as propriedades a nível físico e mecânico do diamante advêm das fortes ligações σ que os seus átomos estabelecem através das orbitais sp^3 . À semelhança do diamante, também a grafite vê as suas propriedades explicadas pelas duas ligações atómicas. O facto de ser um material anisotrópico, está directamente relacionado com as suas ligações fortes entre átomos no mesmo plano, do tipo σ , mas fracas entre camadas.

Os filmes DLC podem ser considerados uma liga que apresenta ligações entre os átomos de carbono sp^3 , sp^2 e ligações entre átomos de carbono e hidrogénio caso este se encontre presente. Tal como o nome indica os filmes DLC têm semelhanças com o diamante (*Diamond-like*) que provêm das ligações entre orbitais híbridas sp^3 dos átomos de carbono.

A Figura 2 apresenta um diagrama de equilíbrio ternário, que foi desenvolvido por Jacob e Moller, cujos vértices representam carbono com 100% de ligações sp^3 , como no caso do diamante, 100% de ligações sp^2 como na grafite e no último vértice está o hidrogénio. Através deste diagrama de equilíbrio podem observar-se os diferentes tipos de filmes que se formam, consoante a percentagem de ligações sp^3 , sp^2 e hidrogénio. No canto inferior esquerdo estão presentes diversos tipos de *amorphous carbon* (a-C) como o carbono vítreo ou carbono evaporado, que no entanto não pertencem à família dos materiais DLC. O canto inferior direito mostra que, para percentagens muito elevadas de hidrogénio, não se formam filmes.

Os primeiros filmes a formarem-se, para percentagens elevadas de hidrogénio, são os formados por polímeros como o polietileno $(CH_2)_n$ e o poliacetileno $(CH)_n$. Abaixo da zona destes polímeros não há formação de qualquer tipo de filme porque a percentagem de hidrogénio é de tal maneira elevada que não permite a formação de compostos sólidos, existindo só moléculas gasosas. Através da técnica de deposição *sputtering* são obtidos filmes de a-C com percentagens mais elevadas de ligações sp^3 , como se pode observar a partir do diagrama.

Caso se atinjam percentagens ainda mais elevadas de ligações sp^3 , os filmes DLC passam a ter a designação de ta-C (*tetrahedral amorphous carbon*), que foi primeiro usada por McKenzie, pois verificou que a distribuição espacial das ligações entre os átomos de carbono assumiam a forma tetraédrica. Estes dois compostos possuem percentagens de hidrogénio muito baixas.

No centro do diagrama é mostrada outra espécie de DLC que pode apresentar até 50% de hidrogénio atómico, mas percentagens de ligações sp^3 que não excedem os 50%. Esta fase tem o nome de a-C:H (*hydrogenated amorphous carbon*) e é obtida recorrendo a PECVD (*plasma enhanced chemical vapour deposition*). Estes filmes contêm percentagens significativas de ligações sp^3 , apesar de a maioria destas ligações ter origem nas ligações C-H, presentes no final das cadeias. Desta maneira, a percentagem de ligações sp^3 C-C, que melhoram as propriedades mecânicas, é bastante reduzida.

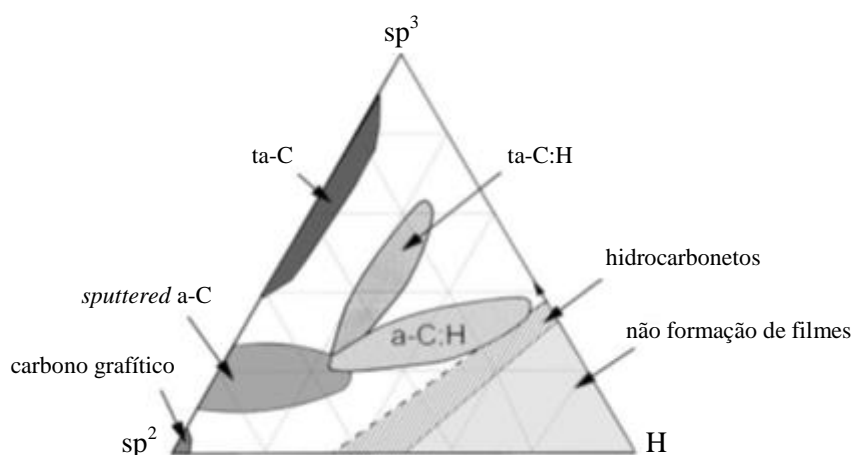


Figura 2 – Diagrama Ternário das ligações existentes no Diamond-like carbon [2].

Finalmente, com a utilização de plasma de alta densidade na técnica de PECVD, atinge-se a última fase presente no diagrama o ta-C:H (*hydrogenated tetrahedral amorphous carbon*). Esta última fase é mais rica em ligações sp^3 e mais pobre em hidrogénio. Quando se compara um filme a-C:H com um filme ta-C:H com a mesma percentagem de hidrogénio, o filme ta-C:H possui uma percentagem de ligações sp^3 do tipo C-C muito superior ao filme a-C:H.

Além da percentagem de ligações sp^3 entre átomos de carbono é necessário ter em consideração o grau de *clustering* da fase sp^2 dado que foram já observados filmes com percentagens iguais de hidrogénio e ligações sp^3 , com propriedades mecânicas

diferentes. Outros parâmetros importantes nos filmes DLC, que é interessante avaliar, são a orientação da fase sp^2 e a estrutura da secção transversal [1], [2], [3].

3 PROCESSOS DE DEPOSIÇÃO

3.1 SPUTTERING

O processo de *sputtering* caracteriza-se pela ejeção de átomos ou moléculas de um alvo, quando este é submetido a um bombardeamento por partículas. No processo mais convencional existe um alvo que será o cátodo e um substrato, sendo o alvo a fonte de material para produzir o revestimento. Tanto o alvo, que está carregado negativamente, como o substrato estão posicionados numa câmara de vácuo, com o substrato virado para o alvo a uma distância que pode variar entre 5 e 10cm. A pressão dentro da câmara pode variar entre 0.01Pa e 0.00001Pa. Dentro da câmara é introduzido um gás, normalmente o argon cuja pressão está entre 1 e 10Pa. Após a introdução do gás dentro da câmara é aplicada uma diferença de potencial entre o ânodo e o cátodo, que provoca uma descarga luminescente.

A descarga é responsável pela produção do plasma, cujos iões vão bombardear o alvo (carregado negativamente) com a energia necessária para iniciar o processo de projecção [4], [5].

3.2 MAGNETRON SPUTTERING

No processo anterior verificam-se problemas ao nível da ionização devido aos iões se formarem longe do alvo, perdendo energia para as paredes durante o percurso, e ainda por causa das pressões a que é necessário trabalhar para que os eletrões mantenham a descarga.

Para ultrapassar os problemas da perda rápida de eletrões são aplicados campos magnéticos ao processo convencional, sendo chamado de *magnetron sputtering*. O campo magnético é aplicado paralelamente ao cátodo de forma a que a trajetória dos eletrões secundários esteja condicionada à vizinhança do cátodo. Assim, a probabilidade

de um elétron ionizar um átomo do gás na sua trajetória é mais elevada, criando um plasma de maior densidade na zona do alvo [4], [5], [6], [7].

3.3 UNBALANCED MAGNETRON SPUTTERING (UMS)

O objetivo deste processo é alargar a zona de plasma que anteriormente estava confinada à periferia do cátodo. Isto é conseguido através de um campo magnético, gerado pelo anel exterior do cátodo, mais forte em relação à força do campo gerado pelo polo central. Esta configuração faz com que algumas linhas do campo magnético sejam geradas perto do substrato, definindo assim as trajetórias dos elétrons secundários gerados. Desta maneira, o plasma gerado ocupa uma área maior do que nos anteriores processos.

Através deste processo os iões do gás não só colidem com o alvo mas também com o substrato, aumentando a velocidade de deposição, o que provoca filmes com uma fração de sp^3 superior, tornando-os mais densos. Um esquema típico de uma câmara de *unbalanced magnetron sputtering* é apresentado na Figura 3 [1], [5], [6], [9].

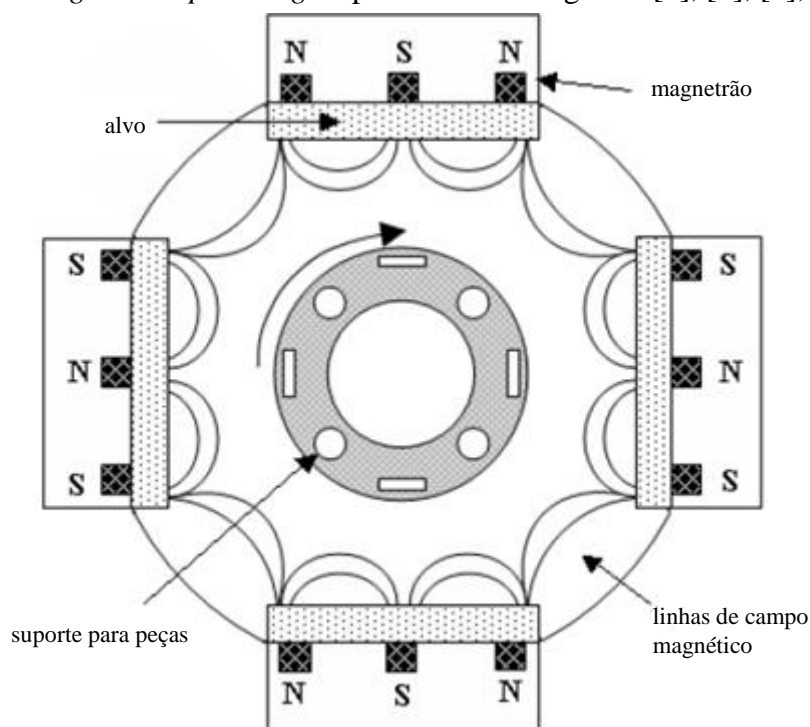


Figura 3 – Esquema que representa o processo de pulverização catódica por magnetron não balanceado [9].

3.4 PLASMA ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION (PECVD)

No processo CVD mais convencional existem dois gases precursores que vão reagir entre si, dentro de um reator, no substrato ou na sua vizinhança dando origem a um produto de reação que é sólido e vai ser depositado no substrato que está aquecido. Os gases têm de ser ativados termicamente para poderem reagir entre si.

O processo de PECVD é utilizado para produzir inúmeros tipos de filmes finos, com propriedades melhoradas em relação aos produzidos no processo convencional. Esta técnica consiste, tal como em CVD convencional, numa reação entre gases dentro de um reator cujo resultado é um produto sólido, mas agora a reação é assistida por uma descarga incandescente que produz um plasma. Esta descarga vai ser responsável pela dissociação das moléculas gasosas dando origem a partículas muito reativas como radicais, iões ou partículas neutras, que reagem entre si no substrato [8], [9].

3.5 DEPOSIÇÃO DE FILMES DLC

Existem diversas técnicas para depositar DLC, das quais as técnicas anteriormente abordadas são as mais utilizadas industrialmente. Outras técnicas incluem Filtered Cathodic Vacuum Arc (FCVA), Pulsed Laser Deposition (PLD) ou Ion Beam Deposition (IBD).

O Unbalanced Magnetron Sputtering funciona com alvos de grafite e alvos de um metal, usualmente o crómio. A utilização de alvos de crómio permite a deposição de camadas intermédias de nitreto de crómio ou carbonitreto de crómio que melhoram a adesão do DLC ao substrato. O gás ao qual se recorre com mais frequência para criar o plasma é o árgon e para depositar o nitreto de crómio é introduzido azoto. O sistema funciona em corrente contínua (DC), em modo pulsado ou não. O polo negativo é ligado à mesa onde são colocados os substratos e o positivo atrás dos alvos. A deposição decorre a uma temperatura entre 180 e 300°C e a uma pressão inferior a 0.001Pa. Anteriormente ao processo de deposição ocorre um bombardeamento iónico do substrato, que tem como objectivo facilitar a adesão.

Em alternativa ao UMS pode ser utilizada a técnica de PECVD, especialmente quando o substrato é sensível a temperaturas superiores a 200°C. Neste caso é

introduzida uma mistura de árgon, azoto e hidrogénio ou o hidrocarboneto (metano ou acetileno). Mais uma vez é recorrente a deposição de camadas intermédias com a mesma finalidade. Os filmes serão mais ricos em hidrogénio do que no primeiro caso, onde este é muito reduzido. Tanto um método como o outro depositam filmes com uma espessura entre 1 e 3 μm ou em alguns casos filmes ainda mais finos.

Para qualquer um dos processos é necessário garantir que as etapas anteriores de tratamento térmico, limpeza e acondicionamento foram bem executadas, de forma a garantir o correto funcionamento do revestimento. Qualquer defeito superficial do substrato não será disfarçado pelo revestimento, antes este irá acentuá-lo [6], [9], [10], [11], [12].

4 ESPETROSCOPIA RAMAN DE FILMES DE CARBONO

A espectroscopia Raman é o método mais indicado para fazer uma caracterização detalhada, rápida e de forma não destrutiva da estrutura de um filme DLC, não só quanto à fracção de sp^2 e sp^3 , mas também quanto à existência de clusters de grafite (fase sp^2) e seu tamanho.

O espectro Raman dos filmes de carbono amorfo tem em comum a existência de picos entre os 800 cm^{-1} e os 2000 cm^{-1} . Na espectroscopia realizada com um comprimento de onda na região visível estão presentes o pico G, assim chamado por ser característico da grafite, cuja posição no espectro Raman varia entre 1500 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} , e o pico D com frequência de vibração de 1355 cm^{-1} , que originalmente devia a sua designação ao facto de se pensar que era um pico característico do diamante. Mais tarde percebeu-se que a sua existência estava relacionada com o grau de desorganização da grafite uma vez que se verificou que a grafite monocristalina não apresentava este pico. Tanto um pico como outro derivam da excitação das orbitais π , pois o comprimento de onda não é suficiente para excitar as orbitais σ . Desta maneira o espectro é regido pela fase sp^2 . O pico G, presente em todos os tipos de carbono, está relacionado com as vibrações de todas as ligações entre pares de átomos sp^2 , quer estes átomos estejam organizados em anel ou em cadeia. Pelo contrário, o pico D tem origem nos modos de respiração dos átomos sp^2 , quando estes de encontram organizados em anéis. Desta maneira conclui-se que a não existência de um pico D significa que toda a

fase sp^2 está organizada em cadeias, conferindo ao filme uma estrutura muito desordenada. A Figura 4 a) e 4 b) representa as movimentações dos átomos de carbono para o pico G e D respectivamente. Um terceiro pico chamado de T aparece, por volta de 1060 cm^{-1} , quando se utiliza espectroscopia Raman UV, que deriva das ligações σ entre átomos de carbono nas fases sp^3 e sp^2 . Por vezes existe ainda o aparecimento de um pico com origem nas ligações sp^1 , em casos em que o filme tem grandes quantidades de grafite. O espectro de segunda ordem no geral é pequeno e largo.

Antes de efectuar a análise do espectro Raman de um filme DLC, é necessário descomplexar o espectro primário obtido, através de um ajuste dos picos mais importantes (G e D), da supressão de algumas características de pouca importância para este tipo de análise e da modificação do fundo do espectro. Uma das maneiras mais comuns de efectuar este ajuste é fazer uma adaptação dos dois picos a uma distribuição

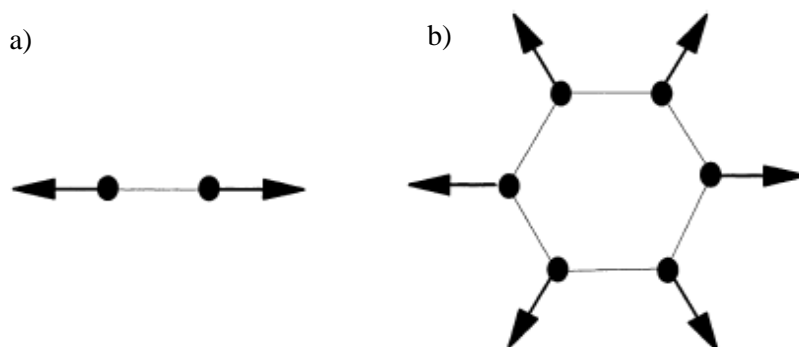


Figura 4 – Vetores próprios dos movimentos que dão origem a) ao pico G e b) ao pico D [14].

Gaussiana, onde o pico D fica centrado em 1360 cm^{-1} e o pico G centrado em 1580 cm^{-1} . Uma alternativa possível é adaptar uma distribuição de Lorentz ao pico D e uma linha de Breit-Wigner-Fano (BWF) ao pico G. Esta linha é assimétrica e a fórmula para a obter é dada por:

$$I(\omega) = \frac{I_0 [1+2(\omega-\omega_0)/Q\Gamma]^2}{1+[2(\omega-\omega_0)/\Gamma]^2}, \quad (1)$$

onde I_0 é a intensidade do pico, ω_0 é a posição do pico, Γ é a largura do pico a metade da intensidade e Q o coeficiente de emparelhamento para uma linha BWF. Este último método é considerado ótimo para espectros Raman de todos os tipos de filmes de carbono.

Para que a derivação da fase sp^3 e sp^2 esteja correta tem de existir uma relação entre a quantidade de uma destas fases e uma propriedade do material como a densidade ou o módulo de Young. Uma vez que o pico G está sempre presente em qualquer tipo de carbono é importante poder tirar o maior número de informação sobre os filmes através da sua análise.

O modelo de três estágios, desenvolvido por Ferrari e Robertson em 1999, é uma importante ferramenta quando se pretende determinar a fracção de fase sp^3 . O modelo da Figura 5, apresenta a trajectória de amorfização partindo da grafite ordenada e acabando no carbono amorfo tetraédrico (ta-C), em função da posição do pico G no espectro Raman e no rácio de intensidades entre o pico D e o pico G ($I(D)/I(G)$) [13-20].

O primeiro estágio apresenta a subida de posição do pico G de 1581 cm^{-1} para 1600 cm^{-1} resultado da diminuição do tamanho dos clusters de grafite, que passa a ser nanocristalina. Dá-se ainda o aparecimento do pico D, que provoca o aumento da relação $I(D)/I(G)$, que até agora era zero, assumindo para a grafite nanocristalina o valor de 2, tal como previsto pela relação estabelecida por Tuinstra e Koenig, que concluíram que o diâmetro dos clusters (L_a) de grafite era inversamente proporcional ao rácio de intensidade entre pico D e pico G (Figura 6).

No segundo estágio dá-se a desordenação da estrutura cristalina, que agora passa a ser desorganizada a longa distância, transformando a grafite nanocristalina em carbono amorfo (a-C). O pico G muda assim para uma posição mais baixa no espectro na ordem dos 1510 cm^{-1} . Esta mudança deve-se à perda de força das ligações sp^2 , que passam a ser em menor quantidade, ainda que a introdução de fase sp^3 não seja significativa. No que diz respeito ao valor de $I(D)/I(G)$, este deixa de seguir a relação estabelecida por Tuinstra e Koenig, passando a seguir uma relação directamente proporcional com o quadrado do diâmetro dos clusters de grafite (Figura 6).

O último estágio caracteriza-se por uma transformação da fase sp^2 em sp^3 , que se torna na fase presente em maior percentagem, e por consequência leva à supressão da fase sp^2 organizada em anéis. Esta fase, que assume a forma de carbono amorfo tetraédrico, tem agora unicamente uma estrutura em cadeia. Relativamente à posição do pico G, existe uma subida na mesma até 1570 cm^{-1} , uma vez que os eletrões das orbitais π estão agora mais limitados em cadeias mais curtas. O valor de $I(D)/I(G)$ assume agora o valor de zero, devido à ausência de carbono organizado em forma de anel. A Figura 7

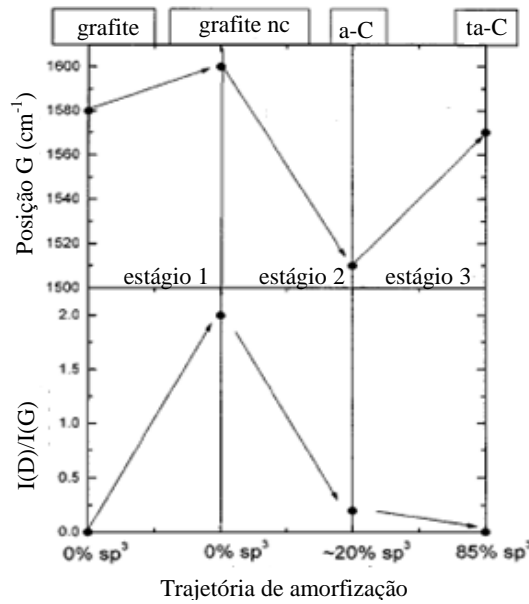


Figura 5 – Modelo de três estágios desenvolvido por Ferrari e Robertson [14].

apresenta as mudanças na organização estrutural do carbono ao longo do modelo de três estágios.

Outro parâmetro utilizado para derivar a constituição de um filme DLC é a dispersão do pico G ($Disp(G)$), que se apoia na mudança de posição do pico G para diferentes comprimentos de onda utilizados. Quanto menor for o comprimento de onda utilizado maior será a posição do pico G no espectro. Este valor é obtido através da fórmula:

$$Disp(G) = \frac{Pos(G)@_{\mu_1} - Pos(G)@_{\mu_2}}{(\mu_2 - \mu_1)}, \quad (2)$$

onde μ_1 e μ_2 são os dois comprimentos de onda considerados, $Pos(G)@_{\mu_1}$ é o valor do pico G para um comprimento de onda e $Pos(G)@_{\mu_2}$ é o valor do pico G para o segundo comprimento de onda considerado. O valor de μ_2 terá de ser sempre maior que o valor de μ_1 .

O último parâmetro relacionado com o pico G é a largura do pico a metade da intensidade máxima (FWHM – Full Width at Half Maximum), que está sobretudo ligado com a desordem estrutural, ao contrário do parâmetro $Disp(G)$, que é mais sensível à desordem topológica. O valor de FWHM decresce para comprimentos de onda mais pequenos, decréscimo que se acentua se o filme for desordenado. Por este facto, um filme que apresente um valor baixo de FWHM, será sempre um filme com um grau de desordem elevado na sua estrutura [13-20].

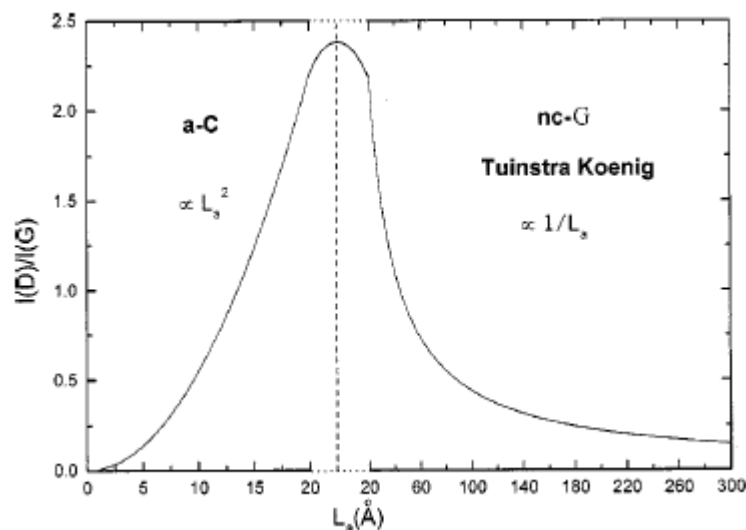


Figura 6 - Gráfico que relaciona o valor de $I(D)/I(G)$ com o diâmetro dos clusters de grafite. Do lado direito verifica-se uma relação inversamente proporcional entre os valores destas duas variáveis (Tuinstra e Koenig). Do lado esquerdo verifica-se uma relação diretamente proporcional entre as duas variáveis (Ferrari e Robertson) [15].

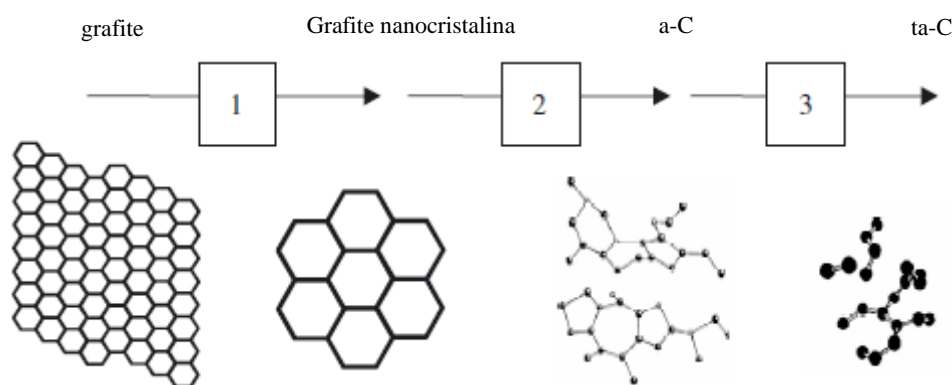


Figura 7 – Estrutura atômica dos quatro tipos de carbono considerados no modelo de três estágios, seguindo uma trajetória de amorfização [15].

5 CARATERIZAÇÃO MECÂNICA

5.1 DUREZA E MÓDULO DE ELASTICIDADE

Os filmes DLC possuem propriedades mecânicas muito interessantes para diversas aplicações cuja superfície está sujeita a condições severas de atrito (rugosidade elevada), enquanto são submetidas a diversos tipos de tensões. A dureza é a resistência à penetração ou deformação permanente de uma superfície, que pode ser obtida através da aplicação de uma força sobre um indentador que penetra na amostra. O indentador deixa

uma marca permanente na amostra do filme analisado, chamada de indentação. O princípio geral diz que dureza é o quociente entre a força aplicada e a área da indentação:

$$H = \frac{P}{A}, \quad (3)$$

em que H é a dureza, P a carga aplicada e A a área da indentação [21], [22].

Porém as técnicas convencionais para avaliar a dureza não se aplicam a filmes finos, visto que surgem diversos problemas entre os quais a dificuldade em calcular a área da indentação e a incapacidade dos métodos na avaliação da área deformada. Para resolver este problema foi criada a nanoindentação. Tal como para as técnicas anteriores, o indentador, com uma forma padronizada, aplica uma carga que provoca uma indentação com uma determinada profundidade. Os indentadores mais comuns, para medição das propriedades de filmes finos, assumem a forma de uma pirâmide como é o caso da popular pirâmide triangular de Berkovich, que é feita em diamante e cuja ponta do vértice tem um raio de curvatura que varia entre 50 e 100 nm. Outro indentador comum em filmes finos é o Vickers, que assume a forma de uma pirâmide quadrangular. Na nanoindentação o aparelho tem a capacidade de medir e adquirir tanto a carga aplicada como a profundidade da indentação ao longo do tempo. A Figura 8 apresenta um esquema do princípio da nanoindentação [22].

Este método permite relacionar graficamente carga com profundidade de penetração, como é exemplo a Figura 9. A curva representa o comportamento típico para um material que foi deformado plasticamente durante a indentação porque a curva de descarga tem um comportamento diferente da curva de carga. Se a solicitação mecânica se restringisse ao domínio elástico a curva de descarga sobrepor-se-ia à curva de carga.

Uma análise da curva carga vs penetração permite calcular o valor de dureza para um filme fino através da equação 3, onde P é o valor da carga máxima aplicada durante o ensaio e A a área de contato quando a carga é máxima. Esta área pode ou não ser igual à área final da indentação, sendo estimada através da profundidade de contato (h_c).

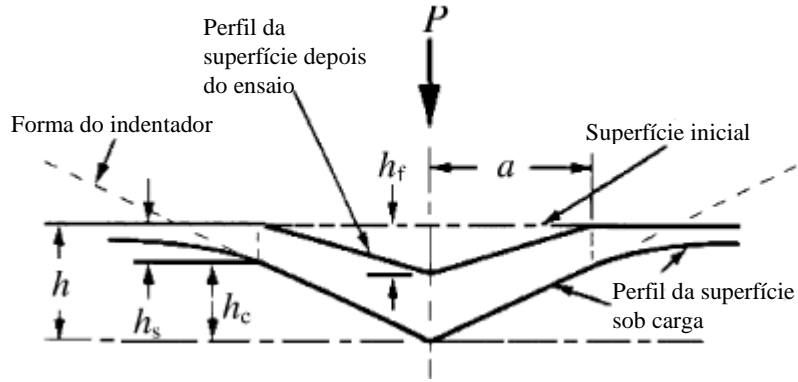


Figura 8 – Representação esquemática do princípio da nanoindentação. P representa a carga aplicada, h a profundidade máxima de penetração, h_f representa a profundidade final da indentação, h_c a profundidade de contato, h_s é a altura da superfície quando da aplicação da carga e a o raio de contato [21].

Para o caso de um indentador Berkovich ou Vickers a área de contato é calculada através da fórmula:

$$A(h_c) = 24.5h_c^2 \quad (4)$$

Além da dureza, também o módulo de elasticidade ou Young pode ser calculado através da curva carga-penetração. Para isso considera-se que o declive inicial da curva de descarga é representativo do domínio elástico do filme. Desta maneira surge a fórmula que permite calcular o módulo de elasticidade:

$$E = \frac{\sqrt{\pi} S_{max}}{2\sqrt{A}}, \quad (5)$$

onde S_{max} toma o valor do declive da curva de descarga para a carga máxima aplicada, A é o resultado da equação 4 e E representa o módulo de Young.

Estando os valores de dureza e módulo de elasticidade ligados entre si, estima-se que para os filmes DLC a razão entre dureza e módulo de elasticidade é 0.16 [21-23].

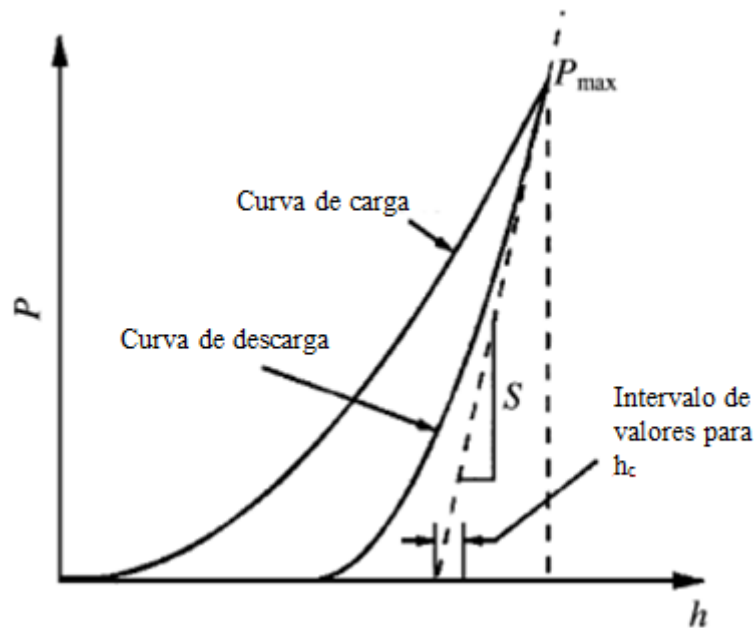


Figura 9 – Exemplo de uma curva carga vs penetração para um material que apresenta deformação plástica [22].

6 CARATERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA

A tribologia é a ciência que estuda as interações entre corpos que estão em movimento relativamente a outros. Para poder compreender este fenómeno é preciso entender as diversas componentes que lhe estão associadas. Estes componentes são a fricção, o desgaste e a lubrificação.

6.1 FRICÇÃO

A fricção pode ser definida como a resistência tangencial que um material oferece ao movimento que outro material realiza sobre ele. Este fenómeno está diretamente associado à formação de juntas adesivas entre os dois materiais em contato. Estas juntas, enquanto um material desliza sobre o outro, estão em constante destruição e renovação. Para quebrar estas forças é necessária uma força (F) tangencial que tem de ser superior à resistência ao corte (τ) do material mais macio, multiplicada pela área real das juntas de contato (A_x). A partir desta conclusão chega-se ao conceito de coeficiente de fricção que é resultado de:

$$\mu = \frac{F}{W} = \frac{A_x \tau}{W} = \frac{\tau}{P}, \quad (6)$$

onde W representa a força normal aplicada e P a pressão de contato. Este modelo, desenvolvido por Bowden e Tabor é todavia simplificado pois assume que só forças de adesão contribuem para a existência de fricção. Na realidade existem diversas variáveis que afetam o coeficiente de fricção. Para poder compreender realmente a fricção é necessário ter em atenção pelo menos as contribuições da abrasão, adesão e corte. O fenómeno da abrasão resulta de detritos retidos ou regiões de uma das superfícies que são mais rugosas, que riscam a contra face. A contribuição do corte acontece quando existem forças de corte que fazem deslizar um terceiro corpo posicionado entre as duas superfícies. Este corpo pode ser um tribofilme ou outro tipo de partículas. A Figura 10 apresenta um esquema dos três tipos de forças mais comuns que contribuem para a existência de fricção

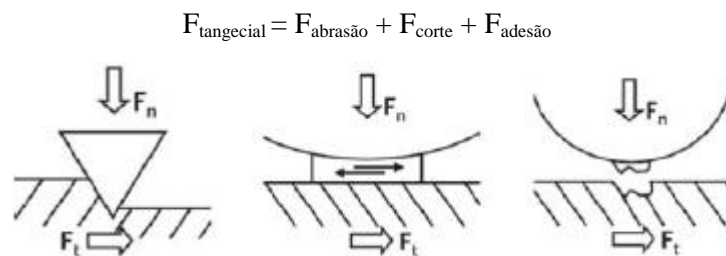


Figura 10 – Três principais contribuições para o fenómeno de fricção. F_n representa a força normal e F_t a força tangencial [23].

6.2 DESGASTE

Por definição desgaste é a perda de material por parte de duas superfícies que estão em contato dinâmico. Este fator tribológico resulta do mesmo tipo de mecanismos que dão origem à fricção, estando assim intrinsecamente ligados. Os mecanismos de desgaste típicos são o adesivo, o abrasivo, por fadiga ou o desgaste químico, que normalmente aparecem combinados entre si. O desgaste adesivo resulta do mesmo fenómeno que dá origem à fricção, provocando agora o arranque de material da superfície mais macia. Por outro lado o desgaste abrasivo ocorre quando uma das superfícies em movimento é substancialmente mais dura do que a outra, ou quando existem partículas de elevada dureza retidas entre as duas superfícies. O deslizamento de uma superfície sobre a outra provoca a deformação plástica da superfície com menor dureza, provocando o arranque de material da mesma. Um tipo diferente de desgaste

resulta da aplicação cíclica de uma força numa superfície. O material em casos pontuais conseguiria aguentar este tipo de solicitações. Porém com a sucessiva repetição do esforço começam a aparecer falhas que se vão propagando. Quando estas falhas atingem um tamanho considerável ocorre o arranque de material. Um exemplo típico de desgaste por fadiga é a delaminação, que ocorre quando uma falha se propaga logo abaixo da superfície, paralelamente a esta. Quando, associado ao contato entre duas partículas, ocorrem ainda reacções químicas entre as superfícies e o meio ambiente, denomina-se o desgaste de químico [24].

Para uma correta quantificação do desgaste ocorrido numa superfície recorre-se ao coeficiente de desgaste, visto que medir este parâmetro apenas pelo volume de matéria perdida, não leva em conta as diferentes condições em que ocorrem os ensaios de desgaste. Assim, a equação para calcular o coeficiente de desgaste é:

$$K = \frac{V}{w \times s}, \quad (7)$$

onde K é o coeficiente de desgaste, V o volume perdido, w a força normal aplicada e s a distância percorrida durante o ensaio, tendo como unidade de medida mm^{-3}/Nm [24-26].

6.3 FRICÇÃO E DESGASTE EM FILMES DIAMOND-LIKE CARBON

Quando se fala de fricção e desgaste em filmes DLC considera-se que as contribuições da abrasão e corte são pouco significativas. A abrasão raramente ocorre em DLC porque os filmes têm elevada dureza e por este facto são usados para prevenir a abrasão do substrato. Na verdade o mais recorrente é que partículas do filme sejam responsáveis pelo desgaste da contra face e não o contrário. Apenas quando a contra face é um cerâmico muito duro se deve ter em consideração esta contribuição, ou ainda quando a rugosidade do substrato é significativa, uma vez que o filme DLC adquire a rugosidade do substrato onde se deposita. A contribuição das forças de corte existe quando, entre a superfície do filme e a contra face, existe um fluxo de material. A formação de tribofilmes é muito comum quando se pensa em filmes DLC. Estes filmes são muito finos e têm composição diferente do filme que lhes deu origem, podendo o deslizamento ocorrer entre o tribofilme e o filme DLC ou entre o tribofilme e a contra face. O que acontece em regra é o deslizamento entre a superfície dos dois filmes. O

contrário acontece quando as forças de adesão entre filmes são mais elevadas e neste caso deve considerar-se esta componente na fricção e desgaste dos filmes.

A adesão é por conseguinte a maior causa de fricção e desgaste em filmes DLC. Tal como foi supracitado, os filmes DLC dão origem a um tribofilme na maioria dos casos. Desta maneira a adesão com maior possibilidade de acontecer é entre dois filmes compostos por carbono. A adesão será tanto mais forte quanto maiores forem as forças de ligação entre átomos das duas superfícies. Dentro das ligações que se podem estabelecer, são as ligações covalentes do tipo σ que maior força possuem. Estas ligações podem acontecer quando na superfície existem ligações σ passíveis de acontecer, por exemplo quando uma orbital está incompleta. Este tipo de ligação só é provável de acontecer quando se está perante filmes a-C ou ta-C em atmosferas de vácuo ou ultra-alto vácuo, ou quando a atmosfera é muito rica num gás inerte. Caso contrário, as superfícies reagem imediatamente com a atmosfera, passivando assim estas ligações. Também ligações do tipo π podem ocorrer entre carbono sp^2 quando a proximidade entre superfícies é suficiente. Tal como as ligações anteriores, também as π aparecem, quase em exclusivo, para filmes com teores de hidrogénio residuais e no mesmo tipo de atmosferas. A adesão pode ocorrer por pontes de hidrogénio, quando se está perante filmes hidrogenados e na presença de humidade. Estas ligações dão-se entre as moléculas de água da atmosfera e os átomos de hidrogénio do filme. Forças capilares podem dar origem a adesão em filmes DLC quando as moléculas de água presentes na atmosfera cobrem as superfícies em interação dinâmica. Por fim, devem ter-se em conta, apesar de fracas, as ligações do tipo van der Waals, presentes quando principalmente para filmes a-C:H e ta-C:H ambiente controlado. A Figura 11 apresenta os tipos e forças das ligações que podem dar origem a fenómenos de adesão em DLC, o tipo de atmosfera onde ocorrem, o tipo de filme para o qual ocorrem e o coeficiente de atrito respetivo [25], [26].

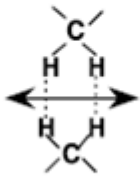
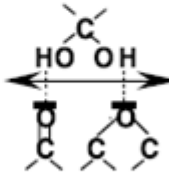
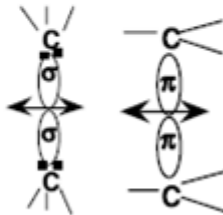
Tipo de DLC	a-C:H	a-C:H ou a-C	a-C ou ta-C
Coefficiente de Fricção	< 0.02	0.1 – 0.2	> 0.5
Tipo de Ligação	Van der Waals	Hidrogénio	σ ou π
Energia de Ligação (eV)	0.08	0.2	0.4 – 0.8
Esquema de Ligação			
Atmosfera	Inerte ou ultra alto vácuo	Húmida	Ultra alto vácuo

Figura 11 – Forças de ligação em fenómenos de adesão em diversos tipos de filmes DLC e para diversos ambientes e os respectivos coeficientes de fricção [25].

6.4 ENSAIOS TRIBOLÓGICOS

6.4.1 TESTE DA RISCA

O teste da risca é um dos ensaios mais usados a nível industrial para determinar a adesão entre substrato e revestimento. O equipamento possui uma ponta (indentador) que desliza ao longo do substrato sob a aplicação de uma carga normal progressivamente maior. A uma determinada carga ocorre uma falha no revestimento. O tipo de falha que ocorre, como a delaminação do filme, depende em larga medida da ductilidade do filme. A carga à qual ocorre a falha do revestimento é denominada carga crítica e pode ser utilizada para estimar a força de adesão entre substrato e revestimento, caso o filme destaque do substrato. A determinação desta carga pode ser feita através da observação da pista que o indentador provoca, da detecção de ondas acústicas durante o teste ou ainda através da análise da curva carga vs profundidade. Esta curva aquando da carga crítica apresenta uma mudança súbita na profundidade. Através deste teste pode ser determinado o coeficiente de atrito do filme e estimados valores para dureza, módulo de Young e tenacidade à fratura do revestimento [21].

6.4.2 ENSAIO PINO-DISCO

O ensaio pino-disco ou bola-disco caracteriza-se pela aplicação de uma carga normal a uma amostra, que geralmente apresenta a forma de um disco, através de um indentador que pode ter superfície esférica (bola) ou superfície lisa (disco). A amostra vai ser animada de um movimento de rotação, levando ao aparecimento de uma pista de desgaste com forma circular, resultado da aplicação da carga sobre o pino. O ensaio também pode decorrer com o pino a efectuar o movimento de rotação e com a amostra parada. O resultado deste ensaio pode ser uma medida de massa perdida ao longo do tempo. Todavia, como atrás nesta introdução foi referido, a determinação do coeficiente de desgaste permite a comparação entre materiais em condições díspares. As condições do teste devem ser definidas de acordo com as condições de trabalho a que o material vai estar sujeito. Os parâmetros a definir antes da execução do ensaio são a distância percorrida, a velocidade de rotação, a carga normal aplicada, o material da bola ou pino, a atmosfera e temperatura a que decorre o mesmo [27], [28].

6.5 MICROSCOPIA ELETRÓNICA DE VARRIMENTO

A Microscopia Eletrónica de Varrimento (MEV) é uma das técnicas mais versáteis no que à caracterização dos materiais sólidos diz respeito.

O princípio de funcionamento do microscópio baseia-se na detecção de eletrões por parte da amostra a ser analisada, quando sujeita a um feixe de eletrões. Este equipamento pode ser dividido em três partes: a coluna responsável por gerar e focar o feixe de eletrões, uma câmara onde são posicionadas as amostras e um sistema de detecção. A Figura 12 apresenta um esquema simplificado de um MEV. A produção de um feixe tem início num filamento de tungsténio ou hexaboreto de lantânio que funciona como fonte de emissão de eletrões. Para que este filamento emita eletrões é aquecido a temperaturas muito elevadas na ordem dos 2500°C. Estes eletrões são acelerados através da aplicação de uma diferença de potencial negativa a uma placa metálica, que atua como ânodo, com um buraco no centro. Para controlar a quantidade de eletrões no feixe é colocado um eléctrodo entre o cátodo e o ânodo, com uma diferença de potencial negativa. O sistema não estaria completo sem a introdução de lentes de dois tipos: condensadoras e objectivas. As primeiras controlam o diâmetro do

feixe de elétrons, controlando a quantidade de elétrons que chegam às lentes objectivas. Estas últimas são responsáveis pela tarefa de focagem.

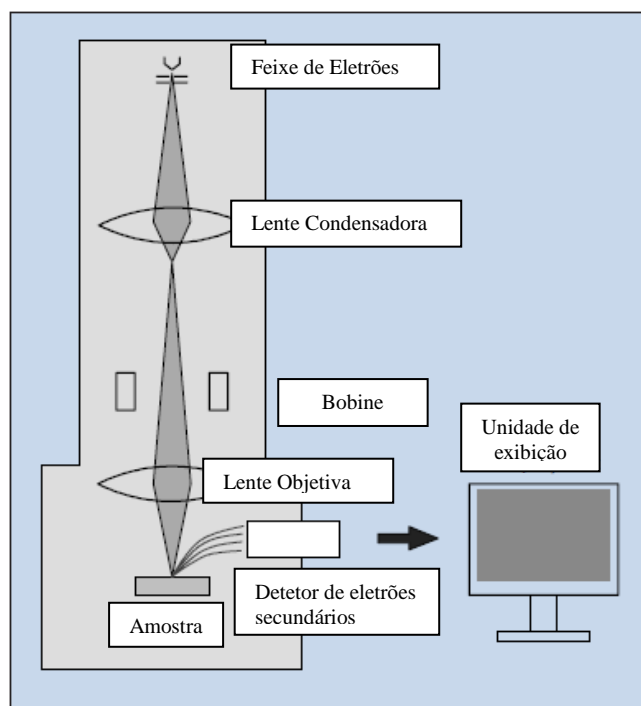


Figura 12 – Esquema simplificado de um SEM [29].

A amostra pode ser movimentada dentro da câmara segundo os eixos dos xx, yy e zz e ainda pode ser rodada e inclinada.

Quando o feixe incide na amostra os elétrons dispersam-se ao longo da mesma segundo várias direcções. O volume de interação dos elétrons depende da corrente com que este incide na amostra e ainda do material a ser analisado. Se o feixe atingir a amostra com uma energia elevada, o volume de interação é mais elevado, assim como quando o número atômico é menor. O contrário desta afirmação também é verdade.

A informação obtida através do MEV é muito variada, dependendo do tipo de elétrons que estão a ser analisados. A Figura 13 apresenta os vários tipos de sinais que podem ser detetados pelo MEV. Os elétrons que são captados com maior facilidade são os elétrons secundários (ES), que têm origem na interação inelástica entre os elétrons do feixe e os elétrons das camadas de valência dos átomos da espécie. A facilidade com que são detetados advém da baixa energia que os mesmos possuem (cerca de 50eV). Estas partículas provêm fundamentalmente da superfície das amostras, de espessuras entre os 50 e os 500Å, pois os elétrons provenientes de profundidades mais elevadas são

captados novamente pela amostra com facilidade. Os eletrões secundários produzem imagens com um contraste topográfico elevado, consequência do ângulo com que o feixe atinge as diferentes zonas a serem observadas, levando ao aparecimento de zonas mais escuras e mais claras.

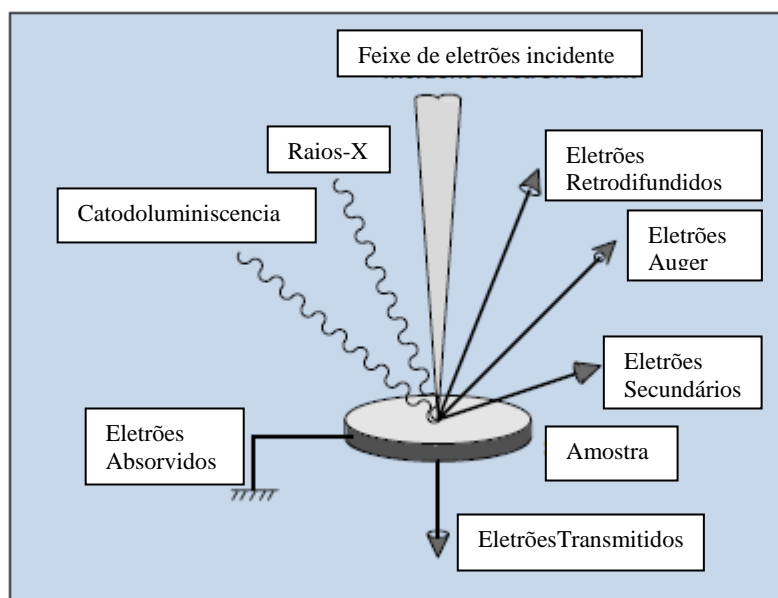


Figura 13 – Eletrões e fótons detetados por um MEV [29].

Outro tipo de eletrões emitidos pela amostra aquando da incidência do feixe são os retrodifundidos (ER). Ao contrário dos secundários, estes eletrões têm origem em camadas mais profundas da amostra e possuem energias mais elevadas (superiores a 50eV). Estes eletrões têm uma energia semelhante à dos eletrões do feixe devido ao facto de as colisões entre os mesmos serem quase puramente elásticas. O número de eletrões retrodifundidos será tanto maior quanto maior for o número atómico da amostra a ser observada. Desta maneira, uma amostra que possua constituintes com diferentes números atómicos vai dar origem a uma imagem onde as zonas escuras derivam de uma espécie com baixo número atómico e as zonas claras com número atómico mais elevado.

Além dos dois tipos de eletrões atrás abordados e de outros eletrões, podem ser detetadas ondas electromagnéticas, entre as quais se encontram os raios-X. Para estas ondas serem emitidas é necessário que os eletrões do feixe incidente tenham a energia necessária para arrancar os eletrões das orbitais mais próximas do núcleo. Quando estes eletrões são arrancados ao átomo, a orbital onde eles se encontravam fica desocupada.

Este vazio na orbital tem de ser preenchido por elétrons de orbitais superiores. A passagem de um electrão de uma orbital mais periférica para uma orbital mais próxima do núcleo é acompanhada pela emissão de raios-X que são característicos de cada espécie atômica. Um átomo de uma espécie com mais elétrons necessita de ser excitada por um feixe com maior energia para que exista emissão de raios X característicos. Este princípio deu origem à técnica de EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) ou espectroscopia de dispersão de energia. A quantificação da energia dos raios-X emitidos por uma amostra permite identificar a composição de uma amostra e quantificá-la. O MEV permite executar este tipo de análises adicionando um espectrómetro raio-X ao mesmo [29-30].

Como foi anteriormente referido, o diâmetro do feixe de elétrons determina a resolução do MEV, sendo este controlado pelas lentes condensadoras. Todavia, existe um limite mínimo teórico para o diâmetro do feixe, levando a um limite de resolução do SEM convencional. Uma resolução mais alta é atingida através de microscopia electrónica de varrimento de emissão de campo, em inglês Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM). A configuração do canhão de elétrons é diferente do método convencional porque soldado ao eléctrodo de tungsténio ou hexaboreto de lantânio está uma ponta monocristalina de um dos dois materiais referidos, com raio de curvatura de 10nm. A esta ponta é aplicado um campo eléctrico forte que é responsável pela criação do efeito de emissão de campo. Este campo dá origem à ejeção de elétrons do cátodo ao contrário do MEV convencional. Esta solução leva à produção de um feixe de elétrons mais fino, que tem influência direta na resolução do microscópio, possibilitando imagens com maior qualidade.

7 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

7.1 DEPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS

As deposições dos diferentes filmes DLC foram executadas numa CC 800/8 (Figura 14) patenteada pela CemeCon, que permitiu a realização de três tipos de processos: pulverização catódica por magnetron não balanceado (UMS) por radiofrequência (RF), deposição química em fase de vapor assistida por plasma (PACVD) e ainda uma técnica que combinou os dois tipos de processos enunciados. Em todos os casos recorreu-se à utilização de implantação iónica, através da aplicação de uma diferença de potencial negativa na mesa de suporte dos substratos. Assim que a máquina é acionada para executar um determinado programa, esta começa a extrair o ar de dentro da câmara até ser atingida uma pressão pré-determinada. Atingida a pressão de 6mPa, a câmara é



Figura 14 – Câmara aberta da CC 800/8. Visíveis estão três dos quatro alvos que podem ser utilizados na pulverização catódica e ainda a mesa rotativa que permite a distribuição uniforme do filme.

aquecida para facilitar a extracção de gases que ainda se encontram, por exemplo, em orifícios das peças. Quando a pressão dentro da câmara é adequada, tem início o processo de *etching*, que consiste em bombardear a superfície das peças com argon

ionizado, com o objectivo de ativar a superfície para melhorar a adesão entre revestimento e substrato. Para ionizar o gás é aplicada uma diferença de potencial de 200V por radiofrequência. A temperatura desce nesta fase. Decorridas estas etapas preliminares, começa o processo de deposição, que neste caso está dividido em duas etapas. Na primeira etapa, e para facilitar a adesão entre substrato e filme DLC, é depositada uma camada de nitreto de crómio, conseguida através de pulverização catódica reativa. Neste sub-processo são utilizados três alvos de crómio (Figura 15 a)) com uma pureza de 99,95%. As partículas arrancadas do alvo vão depois reagir com o azoto adicionado à mistura gasosa de árgon e krípton que já se encontravam na câmara, dando origem a nitreto de crómio que se deposita na superfície do substrato. Na fase de deposição de DLC por UMS existe apenas um alvo de grafite (Figura 15 b)) e o processo decorre numa atmosfera de árgon.

Por fim as amostras são arrefecidas para que não haja reacção das mesmas com a atmosfera ambiente. O PACVD tem em comum com o processo de UMS todas as etapas anteriores à deposição, bem como o arrefecimento, com ligeiras alterações nas pressões dentro da câmara. A etapa de deposição de nitreto de crómio decorre agora com quatro alvos uma vez que o alvo de grafite é substituído por um alvo de crómio. Para depositar carbono por PACVD é preciso adicionar um hidrocarboneto à atmosfera de árgon, que neste trabalho foi o acetileno (C_2H_2), por apresentar um maior rendimento comparativamente a gases como o metano. Como seria de esperar, a técnica híbrida para a deposição do filme combinou o *sputtering* do alvo de grafite com a dissociação do acetileno, numa atmosfera de árgon. Os dois processos podem ainda promover a deposição de uma terceira camada colocada de forma intermédia. O processo só se inicia após ser atingida uma determinada pressão dentro da câmara de deposição que neste trabalho variou entre 2mPa e 6Pa. Todos os parâmetros, como a pressão no interior da câmara ou a duração do processo de deposição, são definidos num programa elaborado de forma prévia. Qualquer alteração que se queira fazer durante o decorrer da operação leva ao reinício da mesma a partir do zero.

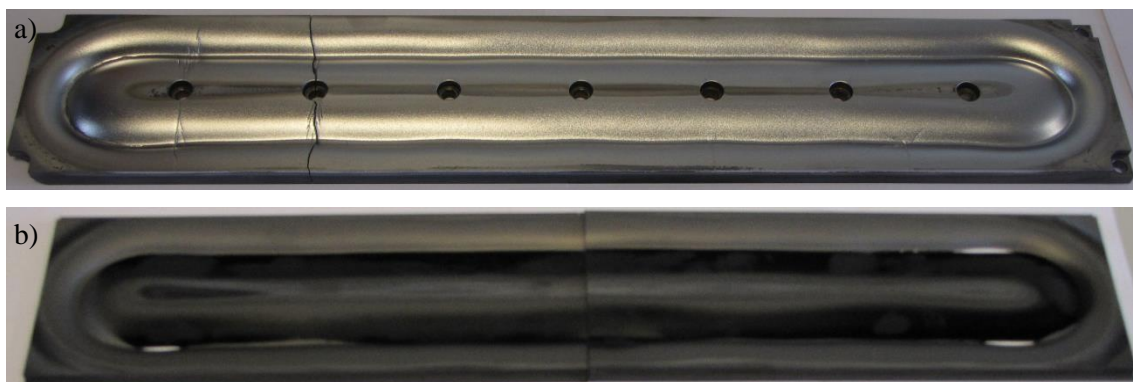


Figura 15 – a) Exemplo de um alvo de crómio utilizado. b) Exemplo de um alvo de grafite utilizado.

Na deposição dos filmes DLC foram alterados parâmetros com o objectivo de estudar a sua influência na formação de ligações sp^3 e posteriormente nas propriedades dos filmes, tendo em vista sempre a obtenção de filmes ta-C, com boa tenacidade, através de UMS. Como substrato foi utilizado um aço rápido, cujas especificações são apresentadas na Tabela 1. O filme foi depositado na face de amostras com um superfície espelhada. A Figura 16 apresenta um esquema com as várias etapas do processo de obtenção dos filmes DLC para este trabalho. A Figura 17 apresenta os diversos formatos dos substratos onde foram depositados os filmes DLC. Um dos parâmetros alterados foi a temperatura de deposição que, no processo utilizado com frequência pela empresa para depositar DLC (UMS), é de 475°C. A empresa possui ainda outra alternativa ao processo de alta temperatura (UMS), quando o substrato tem uma temperatura de revenido baixa onde a temperatura de deposição é cerca de 220°C. Outra alternativa, já pouco aplicada é a deposição de DLC através de PACVD, onde a temperatura não ultrapassa os 180°C. Estas temperaturas, de acordo com a bibliografia, são demasiado elevadas para se obter DLC com percentagens significativas de ligações sp^3 , pois a partir dos 200°C ocorre a grafitação do filme, onde a esmagadora maioria das ligações são sp^2 . O único processo actualmente em uso na TEandM abaixo desta temperatura é o PACVD que todavia, por limitação inerente ao processo, é incapaz de depositar filmes ta-C. Para saber o ponto de situação actual da empresa relativamente a estes revestimentos, foram depositados filmes em substratos de aço rápido recorrendo aos três processos acima citados. Foi ainda aplicada a técnica híbrida e o aumento da diferença de potencial na mesa, dos 75V para os 100V, no processo de baixa temperatura já existente na empresa.

Tabela 1 – Especificações do aço utilizado como substrato neste trabalho. Dados fornecidos pela empresa Thyssen Krupp.

Designação		AISI: M 2 (DIN S 6-5-2)				
Composição Química		C	Cr	Mo	V	W
		0.9%	4.1%	5.0%	1.9%	6.4%
Tratamento Térmico	Recozimento	Entre 820 e 860°C				
	Têmpera	Aquecimento até temperatura 1180 e 1220°C seguido de arrefecimento em óleo até 550°C e até à temperatura ambiente em ar ou vácuo.				
	Revenido	Realizado no mínimo duas vezes entre 530 e 560°C				
Dureza após revenido		64 - 66 HRC				

Bombagem da câmara de deposição até à obtenção de um valor de pressão predefinido.



Aquecimento da câmara para atingir um nível de descontaminação mais elevado (1h15m).



Bombardeamento iónico do substrato (20m).



Deposição de nitreto de crómio por pulverização catódica reativa (56m).



Deposição de DLC por UMS, PACVD ou técnica híbrida (1h15m).



Arrefecimento em atmosfera controlada (20m).



Figura 16 – Etapas do processo de obtenção de filmes DLC neste trabalho.

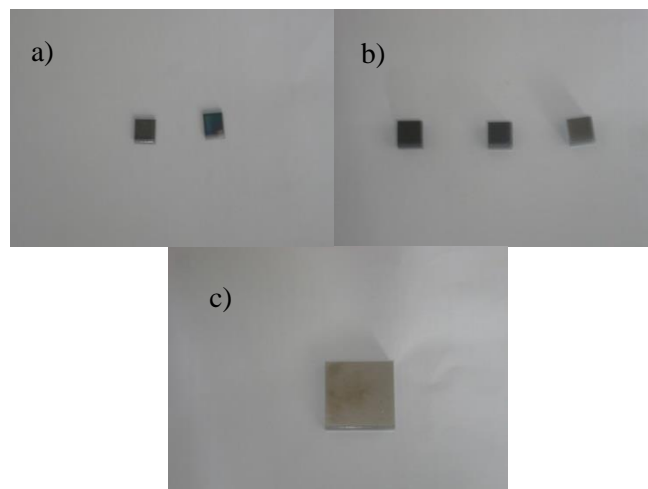


Figura 17 - Substratos utilizados nas deposições de DLC. a) amostra para análise microscópio eletrónico de varrimento; b) amostras para ensaios de microdureza e espectroscopia Raman; C) amostras para ensaio pino-disco.

O passo seguinte foi alcançar uma temperatura que não ultrapassasse os 200°C. A temperatura de deposição está dependente de outros factores como a potência aplicada nos cátodos e a diferença de potencial introduzida na mesa. A primeira estratégia para baixar a temperatura, partindo do processo de deposição de baixa temperatura com 100V aplicados na mesa, recorreu à introdução de um estágio de arrefecimento entre a deposição de nitreto de cromo e de DLC, onde as resistências foram desligadas. Este estágio é suficiente para se obter uma temperatura baixa no início da deposição; porém a temperatura foi aumentando gradualmente até aos 205°C, altura em que acabou o processo de deposição. Numa tentativa de continuar a baixar a temperatura, a potência aplicada ao cátodo de grafite foi diminuída de 5000W para 4000W. A diferença de potencial foi aumentada de 100V para 130V. Esta alteração levou à diminuição da temperatura de deposição até aos 180°C, a qual se manteve até final. Ao contrário daquilo que se esperava, a diminuição da temperatura à custa da diminuição da potência no cátodo revelou-se infrutífera, facto verificado à custa da medição da microdureza das amostras. Na deposição seguinte a potência foi colocada novamente em 5000W e a diferença de potencial mantida em 130V. Isto levou ao valor mais elevado de dureza até então verificado, como será mais à frente analisado. A Tabela 2 apresenta as condições de deposição de cada um dos filmes DLC.

Tabela 2 – Parâmetros de deposição dos vários ensaios.

Tipo de Processo	Temperatura de Deposição (°C)	Potência (W)		DC bias (V)		Pressão na Câmara (mPa)
		Grafite	Crômio	Grafite	Crômio	
1 - UMS	475	5000	4000	75	85	6
2 - PACVD	180	-	2000/1000*	80	80	2000
3 - Híbrido	375	5000	4000	75	85	6
4 - UMS	220	5000	2000/1500* ¹	75	60	2
5 - UMS	220	5000	4000	100	85	6
6 - UMS*2	205	5000	4000	100	85	6
7 - UMS*3	180	4000	4000	130	85	6
8 - UMS	200	5000	4000	130	85	6

* 2000W para 2 alvos de crômio e 1000W para os outros 2.

*¹ 2000W para 2 alvos de crômio e 1500W para um.

*2 diminuição da temperatura foi conseguida através de um estágio de 1h entre a deposição de nitreto de crômio e o DLC (desligando as resistências).

*3 diminuição da temperatura obtida com um estágio de 1h entre a deposição de nitreto de crômio e o DLC (desligando as resistências e baixando a potência no alvo)

7.2 ENSAIOS DE MICRODUREZA

Os diferentes filmes depositados foram sujeitos a ensaios de microdureza Vickers, no equipamento Duramin 5 patenteado pela Struers, com uma carga aplicada de 50g, durante 15 segundos. O equipamento possui uma objectiva de 40x e uma ocular de 10x, possibilitando uma ampliação de 400x. Associado ao equipamento, está uma câmara de vídeo que transmite a imagem, com uma resolução de 0,20µm/pixel, para um programa adaptado ao equipamento. Este programa faz uso de quatro retas paralelas duas a duas, que são ajustadas a cada um dos quatro vértices da indentação. A Figura 18 ilustra o mecanismo de medição utilizado durante este trabalho e o equipamento utilizado nas medições. O cálculo da microdureza é feito de forma automática pelo programa à medida que as retas são adaptadas aos vértices.

Cada uma das amostras foi sujeita a dez indentações, aleatoriamente distribuídas ao longo da sua superfície, cujo paralelismo foi sempre garantido.



Figura 18 – Equipamento que permitiu realizar os ensaios de microdureza e método de medição das diagonais da indentação.

7.3 MICROSCOPIA ELETRÓNICA DE VARRIMENTO

As análises em microscopia electrónica de varrimento foram realizadas no equipamento JSM-6301F da marca JEOL (Figura 19), pertencente ao CEMUP. A pressão dentro da câmara foi de 1×10^{-3} Pa. Em todas as imagens adquiridas a diferença de potencial estabelecida foi de 15kV. Foram analisadas as superfícies e secções transversais dos filmes correntemente comercializados pela empresa, os produzidos por UMS a alta temperatura e por PACVD, com ampliações de 2000, 5000 e 20000 vezes. A espessura das diferentes camadas do revestimento foi medida a partir da imagem da secção transversal, sendo o estudo complementado com uma análise por EDS às mesmas.



Figura 19 – Microscópio Eletrónico de varrimento por emissão de campo JSM-6301F.

7.4 ESPETROSCOPIA RAMAN

Os filmes DLC foram submetidos a espectroscopia Raman através do equipamento de micro-Raman Jobin Yvon HR 800 (Horiba, Japan) (Figura 20), que pertence à Universidade de Aveiro operado para analisar sinais retrodifundidos. Para produzir um laser com comprimento de onda de 532nm foi utilizado um cristal Nd:YAG. De forma a ter as melhores condições para a obtenção do espectro foi usada uma objectiva de 100x. Esta permitiu uma focagem do laser otimizada. O espectrómetro que detetou a radiação retrodifundida operou no modo confocal, sendo o tempo de aquisição de trinta segundos com duas acumulações.

Os espectros foram analisados através do programa OriginPro. Através dele foram feitas suavizações e *fittings* das bandas D e G com uma função resultado de um cruzamento entre uma função de Gaussiana e de Lorentz. O programa permitiu ainda retirar as posições e intensidades dos dois picos D e G e determinar a largura a meia altura dos mesmos.

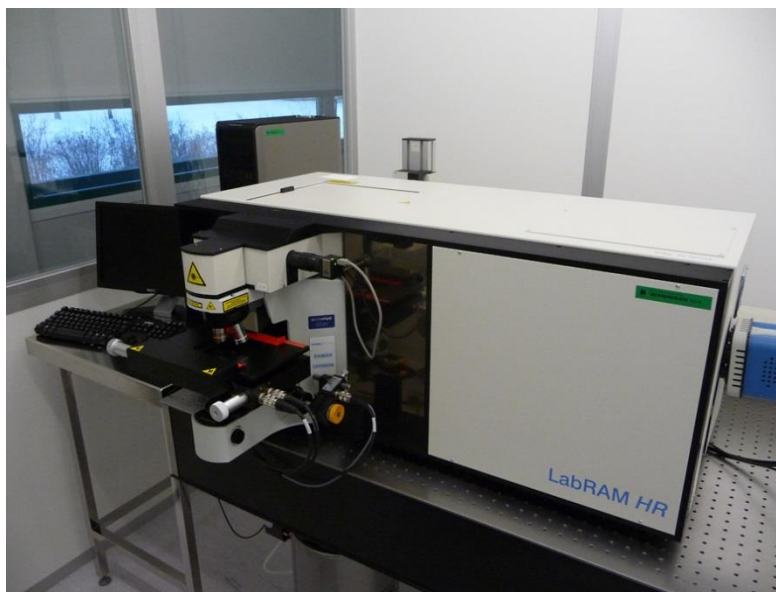


Figura 20 – Equipamento de Micro-Raman utilizado neste trabalho.

7.5 ENSAIOS TRIBOLÓGICOS

Foram realizados ensaios pino-disco sobre três dos filmes depositados: o filme depositado por UMS a 345°C, o filme depositado por UMS a 200°C com 75V e o filme depositado por UMS e PACVD. Neste caso o indentador do equipamento era uma

esfera de alumina com uma massa de 2.045g, que manteve a sua posição fixa ao longo dos ensaios, sendo as amostras sujeitas ao movimento de rotação. Os ensaios decorreram em condições de temperatura e humidade ambiente, com uma carga aplicada de 25N. Para o equipamento poder arrancar foi necessário iniciar o ensaio a uma velocidade de rotação reduzida, para depois poder aumentar para uma velocidade de rotação constante. As especificações de cada ensaio são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Condições utilizadas em cada um dos ensaios.

	PACVD+UMS	UMS 200°C	UMS 345°C
Número de rotações	13897	13897	13897
Velocidade média (rotações/min)	136	161	160
Velocidade máxima (rotações/min)	322	207	162
Massa inicial (g)	126,511	126,524	126,475
Força (N)	25	25	25
Distância Percorrida (m)	1746	1354	1354

8 RESULTADOS E DISCUSSÃO

8.1 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os espectros Raman obtidos nas diferentes amostras estão apresentados nas Figuras 21, 22, 23 e 24. Apesar de todas as amostras terem sido submetidas ao ensaio, apenas quatro apresentaram resultados pertinentes de serem analisados. Os espectros das restantes amostras não apresentavam um sinal típico de um filme de carbono, nem picos ou bandas bem definidas. Apesar de os espectros destas amostras não nos darem informações quantitativas sobre a estrutura do filme, podem ser retiradas algumas elações importantes. O facto de estes filmes não apresentarem sinal Raman pode indicar que a estrutura do filme é muito desorganizada, semelhante a estrutura do carbono vítreo. Por outro, lado a espessura do filme pode ser de tal forma reduzida que o espectro apresenta contribuições do nitreto de crómio depositado por baixo. O espectro Raman de um filme de nitreto de crómio depositado na mesma câmara e em condições similares é apresentado na Figura 25. Pela análise do mesmo percebe-se que não se pode identificar o filme através do seu espectro e que a sua contribuição para os filmes DLC teria sempre a forma de ruído. Há ainda a considerar a possibilidade do filme ser descontínuo e de, tal como na hipótese anterior, se estar a observar o espectro do

revestimento de nitreto de cromo. O espectro destas amostras é consequência das condições em que foram depositadas, com a forte possibilidade de a temperatura ter influenciado a estrutura dos filmes. Apesar dos diversos autores citados anteriormente referenciarem que a deposição de filmes com elevadas percentagens de ligações sp^3 , ocorre a temperaturas abaixo dos $200^\circ C$, esta temperatura parece prejudicar as condições de adesão do filme ao nitreto de cromo, a sua continuidade, a estrutura, ou todas estas possibilidades conjugadas. Apenas o filme depositado a $200^\circ C$ e com 100V apresenta um espectro bem definido que será seguidamente analisado.

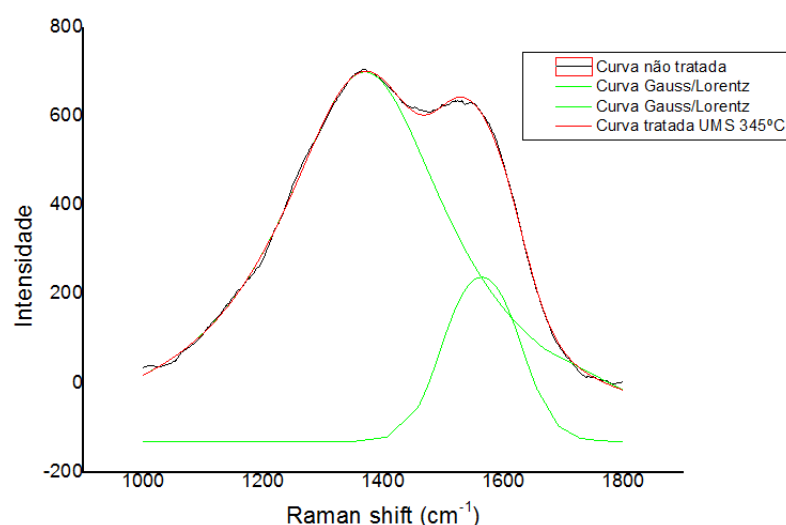


Figura 21 - Espectro do filme DLC Depositado por UMS a $345^\circ C$ obtido com um comprimento de onda de 532nm.

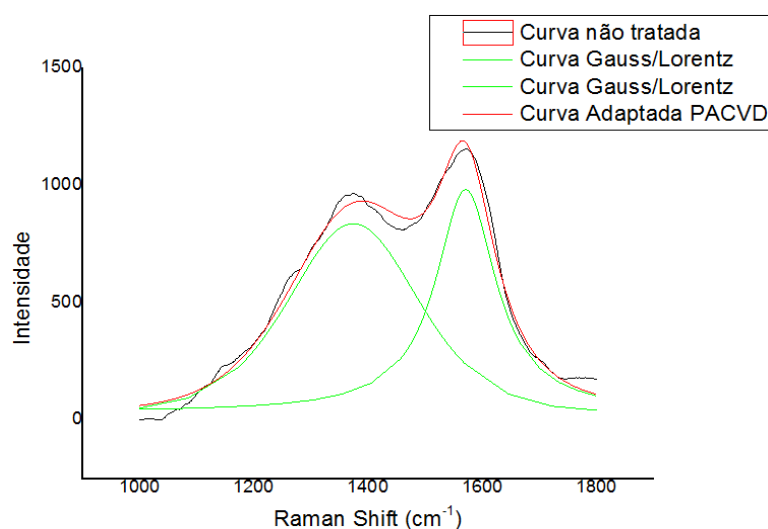


Figura 22 - Espectro do filme DLC Depositado por PACVD a $180^\circ C$ obtido com um comprimento de onda de 532nm.

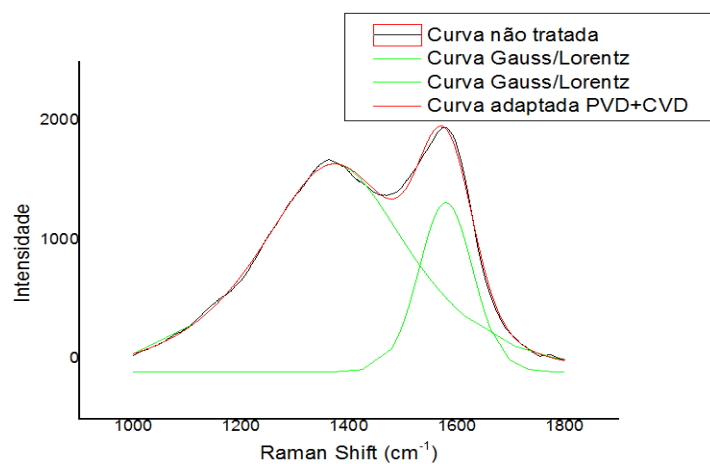


Figura 23 – Espectro do filme DLC depositado por PACVD e UMS obtido com um comprimento de onda de 532nm.

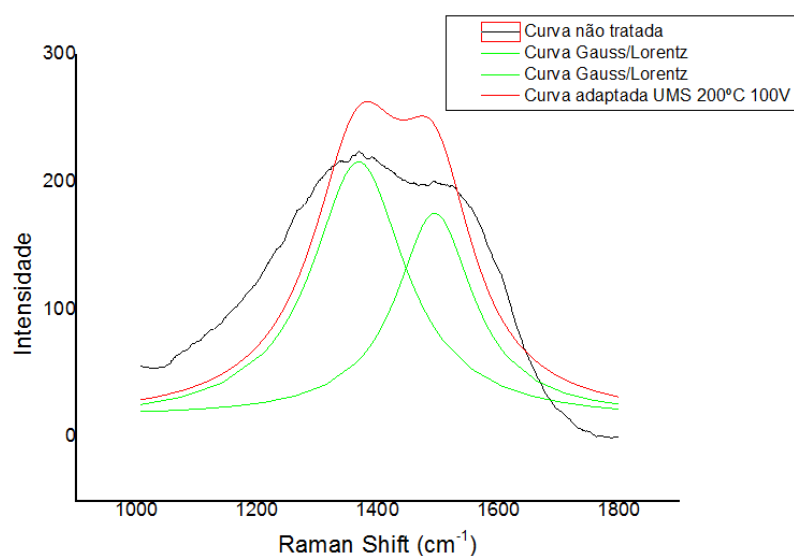


Figura 24 – Espectro do filme DLC depositado por UMS a 220°C e 100V obtido com um comprimento de onda de 532nm.

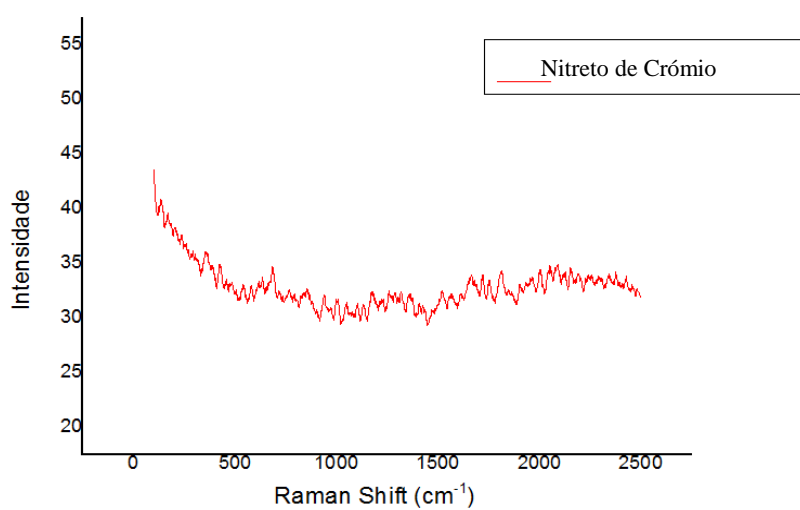


Figura 25 – Espectro do revestimento de nitreto de crómio depositado por obtido com um comprimento de onda de 532nm.

Nos espectros das Figuras 21 e 24 percebe-se que a intensidade da pico D é maior do que a intensidade da pico G. Os outros dois espectros apresentam um pico G mais intenso do que o pico D. A Tabela 4 resume os parâmetros obtidos através da análise dos espectros.

Tabela 4 – Parâmetros dos quatro picos analisados com um comprimento de onda de 532nm.

	Posição Pico G (cm^{-1})	Posição Pico D (cm^{-1})	I(D)/I(G)	FWHM (G) (cm^{-1})
UMS 345°C	1524	1367	1,11	167
PACVD	1571	1375	0,84	161
UMS+PACVD	1523	1361	0,86	159
UMS 200°C	1494	1368	1,1	123

Analisando exclusivamente a forma dos espectros percebe-se que os filmes depositados não possuem grandes percentagens de ligações sp^3 , pois caso estas estivessem presentes em grandes quantidades os espectros apresentariam quase exclusivamente a banda G e a banda D seria apenas uma pequena saliência da banda G. Esta conclusão é confirmada pela posição do pico G e pelo valor de $I(D)/I(G)$ dos quatro filmes. Para os espectros das três primeiras figuras verifica-se que a posição do pico G se encontra entre os 1600cm^{-1} e os 1510cm^{-1} . A banda G do último filme tem um valor abaixo do esperado para um filme DLC, quer a-C quer ta-C como se pode verificar pela Figura 26, onde o comprimento de onda utilizado para analisar os filmes foi de 514.5. Por si só a posição do pico G não poderia esclarecer totalmente se estes filmes seriam ou não a-C, pois como se pode observar na Figura 26 há um novo aumento do pico G até aos 1570cm^{-1} . Porém as dúvidas são dissipadas quando se olha para o valor o rácio de intensidade entre o pico D e o pico G. Este valor situa-se entre 0.84 e 1.1, o que não se enquadra dentro dos valores previsíveis para um revestimento ta-C. A Figura 26 apresenta ainda os valores para os filmes analisados durante este trabalho. Com a análise destes dois parâmetros, e a avaliando a sua posição no modelo de três estágios, podem tirar-se conclusões quanto a quantidade de ligações sp^3 . Para o filme depositado por UMS a 345°C estima-se que esta percentagem de ligações tetraédricas esteja entre 10% e 17%. No caso do filme depositado por PACVD as ligações sp^3 assumem valores entre os 7 e os 12%. A combinação entre os dois processos apresenta grandes semelhanças com o processo de UMS, com as ligações sp^3 a situarem-se entre 11 e 17%. No caso do filme depositado por UMS a 100°C pode apenas recorrer-se ao valor de $I(D)/I(G)$ para estimar a percentagem de ligações sp^3 . Com este valor conclui-se que a percentagem de ligações sp^3 é de 10%.

Através do valor de $I(D)/I(G)$ podem fazer-se comparações entre os diversos tipos de filmes, quanto à organização da fase sp^2 . Sabendo que este valor é directamente proporcional à quantidade de ligações sp^2 organizada em anel, percebe-se que os filmes depositados por UMS, tanto a 345°C como a 200°C, apresentam uma maior quantidade de fase sp^2 organizada em anel, quando comparados com os filmes depositados por PACVD e pelo processo híbrido. No entanto, mesmos neste dois últimos, uma grande parte da fase sp^2 está estruturada em anel e não em cadeia, estrutura que é característica de baixas percentagens de fase sp^3 .

Um último parâmetro se apresenta significativo para caracterizar estruturalmente os quatro filmes analisados. Este parâmetro é a largura a meia altura (FWHM) do pico G, que indica principalmente o grau de desordem associado aos filmes depositados. Comparando os quatro filmes verifica-se que o grau de desordem do filme depositado por UMS a 345°C. Seguem-se os filmes depositados por PACVD e por PACVD e UMS, que possuem um grau de desordem semelhante. Por fim com um grau de desordem bastante mais baixo que os filmes anteriores aparece o filme depositado por UMS a baixa temperatura.

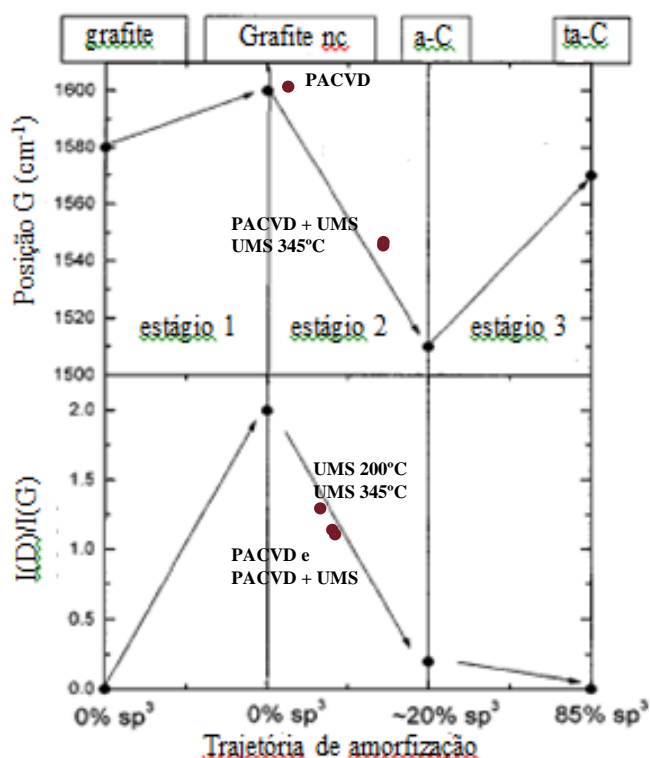


Figura 26 – Modelo de três estágios desenvolvido por Ferrari e Robertson, com os valores de $I(D)/I(G)$ e Posição (G) para os filmes deste trabalho assinalados.

8.2 MICRODUREZA

A Figura 27 e a Tabela 5 apresentam os resultados de microdureza Vickers para todos os filmes depositados com exceção do filme depositado por PACVD. Através dela percebe-se que o filme que apresenta uma dureza mais baixa é o filme depositado através da técnica híbrida. Este resultado é significativo e espetável, uma vez que a percentagem de ligações sp^3 é baixa. O filme depositado por UMS a alta temperatura apresenta um valor de dureza significativamente mais alto do que o filme depositado pela técnica híbrida. Uma vez que a percentagem de ligações sp^3 é ligeiramente mais baixa para este último, uma diminuição de dureza seria de prever. Esta diminuição porém é muito acentuada, existindo uma explicação plausível para este facto. Dado que este filme foi depositado com o auxílio de um hidrocarboneto, no caso o acetileno, existe hidrogénio proveniente da dissociação da molécula na estrutura do filme. Isto leva a que algumas das ligações sp^3 presentes no filme sejam entre átomos de carbono e átomos de hidrogénio, que não contribuem para o aumento de dureza do filme DLC.

Quando se compara o filme depositado a alta temperatura e a baixa temperatura com a mesma diferença de potencial e a mesma potência no cátodo, verifica-se que há um aumento de dureza na ordem dos 200 Vickers. Isto poderia significar um filme menos grafítico do que o depositado a alta temperatura. Essas conclusões não podem ser avançadas uma vez que não foi possível recolher o espectro Raman deste filme. A passagem dos 75V para os 100V à temperatura de 200°C, deu origem a um filme com uma dureza ligeiramente menor, ao contrário daquilo que se esperava com esta mudança. Ainda assim a dureza deste filme manteve-se acima da dureza do filme depositado a alta temperatura. Quando se compara este valor de dureza com a percentagem de ligações sp^3 presentes no filme, dada apenas pela análise de um parâmetro do espectro verifica-se que a dureza devia ser mais baixa do que o filme depositado a alta temperatura, apesar de as diferenças entre ligações sp^3 e dureza não serem elevadas.

Os dois filmes depositados a temperatura mais baixa (205 e 180°) apresentaram durezas menores, do que os filmes depositados a 220°C, sensivelmente 200 Vickers, e

ainda menores do que o filme depositado a alta temperatura. A diminuição da temperatura parece ter o efeito contrário ao desejado. E mais uma vez, o aumento da diferença de potencial aplicada na mesa de suporte dos substratos parece não ter resultado em durezas mais elevadas. Associado a este fraco impacto da diferença de potencial da mesa pode estar associada a diminuição de 5000W para 4000W de potência no cátodo. O resultado do último ensaio de microdureza Vickers confirma esta tendência, uma vez que comparada a dureza do revestimento depositado com 5000W de potência e 130V na mesa, com as durezas dos revestimentos depositados com 4000W/130V e 5000W/100V, verificam-se diferenças na ordem dos 300 Vickers.

Estes valores de dureza vêm reforçar a natureza destes filmes, que está mais próxima dos filmes a-C do que dos ta-C. Filmes ta-C apresentam valores entre 2000 a 6000 Vickers, que são muito superiores aos obtidos durante o trabalho [1]. A dureza destes filmes enquadra-se dentro do esperado para filmes mais grafíticos, que não ultrapassam os 2000 Vickers [1], [29, [30].

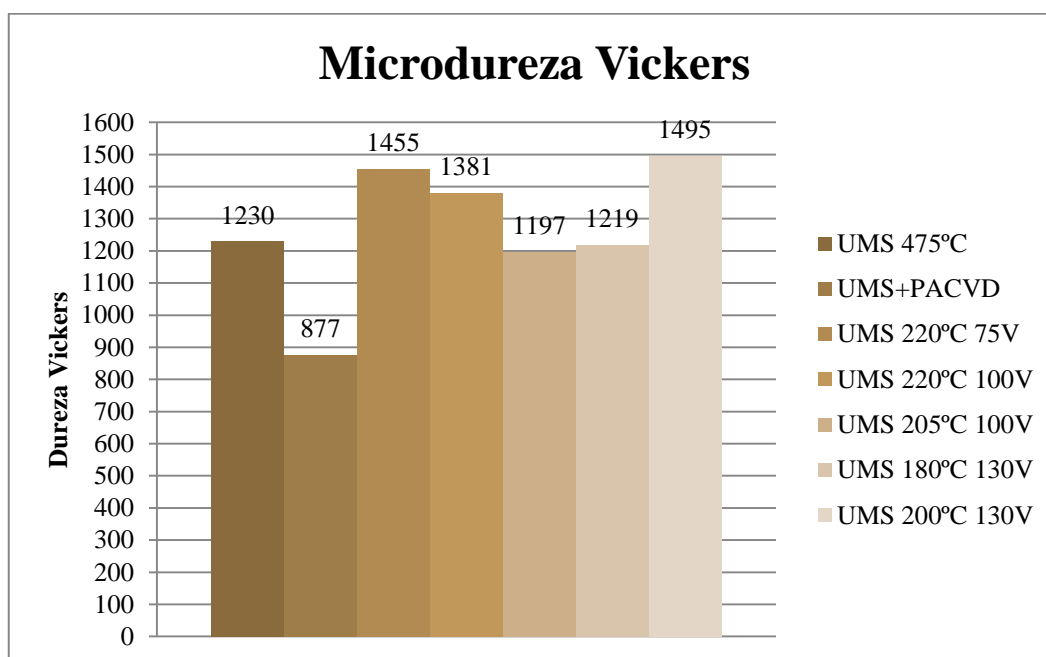


Figura 27 – Gráfico que apresenta os diversos resultados de dureza para os filmes depositados.

Tabela 5 – Resultados da Medição de dureza dos diversos filmes depositados.

	Indentação										Média	Desvio padrão
	1ª	2ª	3ª	4ª	5ª	6ª	7ª	8ª	9ª	10ª		
PVD 345	1395	1348	1609	985	1183	1078	1015	1395	1182	1110	1230	190
PVD + CVD	771	791	834	752	791	681	698	752	1147	1551	877	256
PVD 220	1182	1444	1347	1680	1182	1670	1495	1552	1445	1551	1455	167
PVD 220 100V	1304	1395	1497	1303	1444	1394	1550	1395	1304	1221	1381	95
PVD 205 100V	1014	1145	1182	1045	1261	1304	1145	1348	1303	1221	1197	106
PVD 180 130V	1182	1261	1260	1146	1261	1146	1261	1182	1183	1304	1219	54
PVD 200 130V	1348	1445	1394	1496	1609	1551	1670	1444	1497	1496	1495	91

8.3 ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARRIMENTO

A análise através de microscopia electrónica de varrimento incidiu apenas sobre os dois filmes já comercializados pela empresa. As Figuras 28 e 29 apresentam a estrutura superficial dos filmes depositados por PACVD e UMS a alta temperatura, ampliadas 20000 vezes.

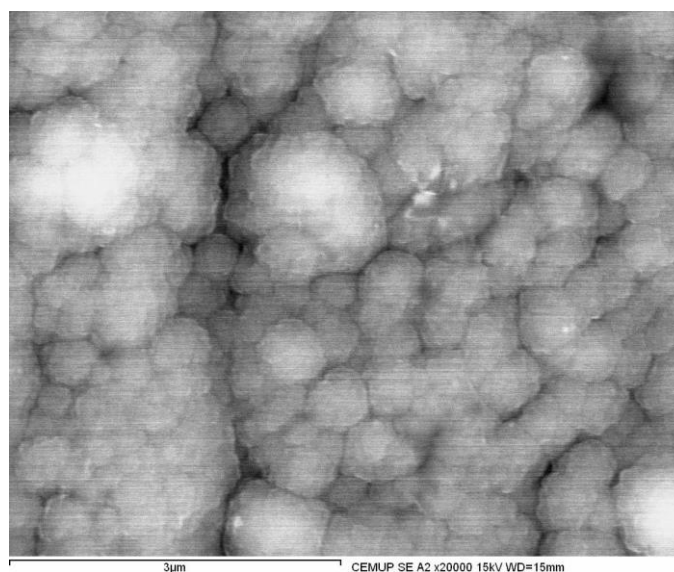


Figura 28 – Estrutura superficial d filme depositado por PACVD.

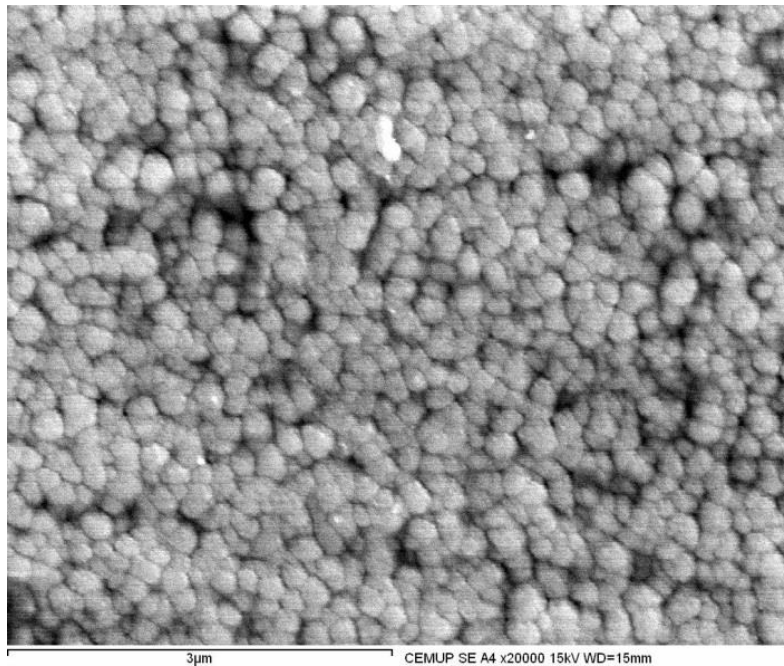


Figura 29 - Estrutura superficial d filme depositado por UMS a alta temperatura.

Como os filmes são fundamentalmente constituídos por carbono amorfo, a imagem superficial permite analisar e comparar o tamanho dos clusters dos filmes depositados. Através das imagens observa-se que o tamanho dos clusters depositados por UMS a alta temperatura é menor que o tamanho dos clusters depositados por PACVD.

As Figuras 30 e 31 apresentam a secção transversal dos dois já referidos.

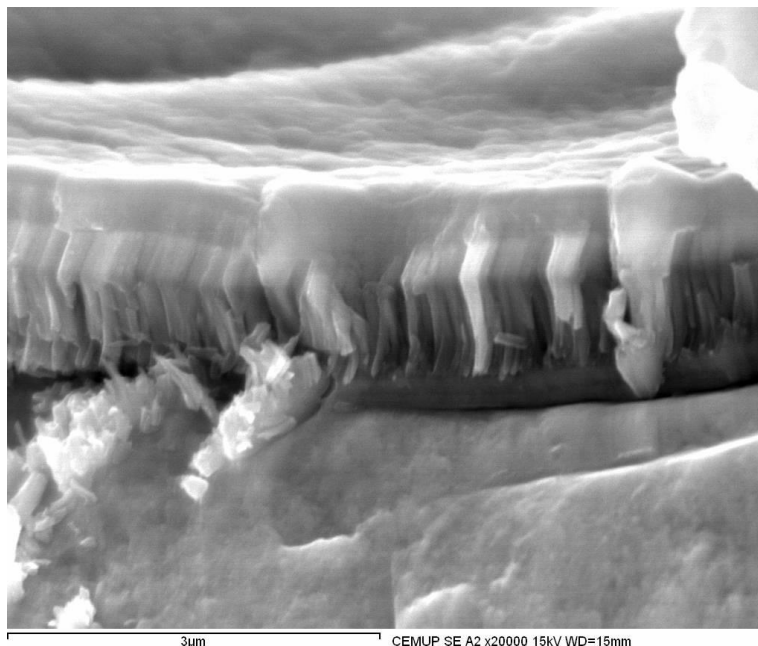


Figura 30 - Secção transversal do filme depositado por PACVD.

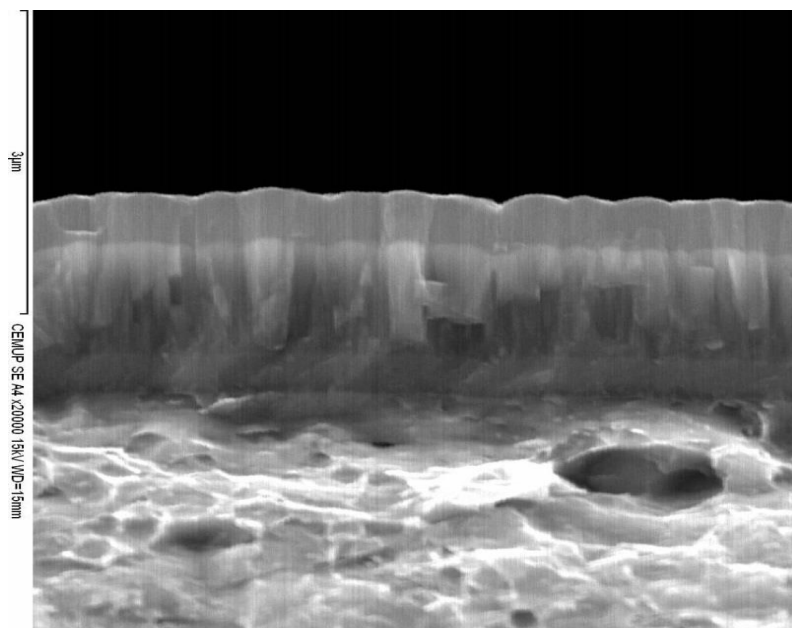


Figura 31 – Secção transversal do filme depositado por UMS a alta temperatura, obtida por elétrons secundários.

Nestes dois filmes são bem visíveis três revestimentos diferentes depositados no substrato de aço. É visível que nas duas estruturas dos filmes depositados entre o substrato e o filme DLC tem um crescimento colunar típico. No caso dos filmes depositado por UMS a alta temperatura não apresenta este tipo de crescimento mas segue a estrutura de crescimento do filme onde foi depositado. O mesmo não acontece para o filme depositado por PACVD, onde o filme DLC apresenta uma secção transversal sem nenhum tipo de orientação preferencial. Este comportamento é ainda mais visível nas imagens de elétrons retrodifundidos. As Figuras 32 e 33 representam respectivamente os filmes obtidos por PACVD e UMS de alta temperatura. As imagens obtidas por elétrons retrodifundidos permitem distinguir claramente as diferentes camadas depositadas. A variação de tons de cinzento consoante o número atómico permite fazer uma comparação qualitativa entre as diferentes camadas. Deste modo para o filme depositado por PACVD confirma-se a existência de três camadas depositadas. A primeira camada depositada é a mais espessa e possuem uma cor cinzenta, a segunda camada é menos espessa do que a primeira, mas mais brilhante o que leva a concluir que o filme depositado possui número atómico mais alto. A última camada depositada é menos espessa do que a primeira e apresenta-se com um tom escuro. Na Figura 33, verifica-se tal como anteriormente a existência de três camadas depositadas. O primeiro filme depositado sobre o substrato tem uma espessura bastante reduzida e um tom

brilhante. A segunda camada é a mais espessa e possui uma tonalidade mais escura do que a segunda. A terceira camada apresenta novamente num tom escuro.

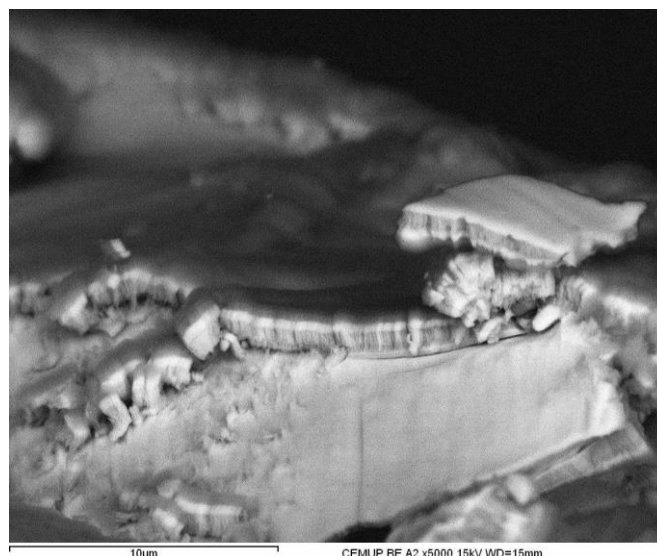


Figura 32 – Análise por elétrons retrodifundidos da Secção transversal do revestimento obtido por PACVD.

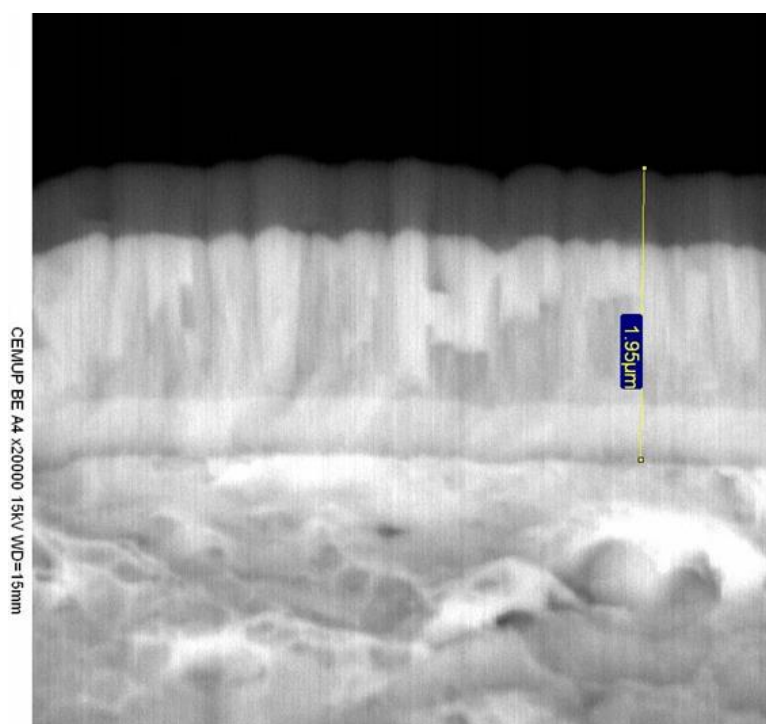


Figura 33 - Análise por elétrons retrodifundidos da Secção transversal do revestimento obtido por UMS de alta temperatura.

A espessura do revestimento produzido por UMS de alta temperatura pôde ser medida através da Figura 33. A espessura total do revestimento é de 1.95µm. O primeiro filme depositado tem uma espessura de 382nm, o segundo 1.07nm e o terceiro 483nm. Não

foi possível calcular a espessura do revestimento depositado por PACVD, devido à irregularidade da superfície de fratura.

Para identificar os constituintes das diferentes camadas dos dois filmes, foi realizada uma análise por EDS. A Figura 34 apresenta o espectro EDS da última camada depositada. Os espectros apresentam apenas uma tendência, pois o volume de interação do feixe de elétrons alcança zonas com nitreto de crômio, já que o filme DLC tem uma. Por isso, o segundo pico mais intenso depois do pico do carbono e o pico de crômio, seguido de um pico de azoto. Mais do que um pico para o crômio pode ser observado. Os picos menos energéticos provêm de transições electrónicas de elétrons que se encontram mais longe no núcleo. Os picos mais energéticos têm origem em transições electrónicas mais próximas do núcleo atómico.

Já o espectro da Figura 35 apresenta uma ausência do pico de carbono presente no espectro anterior, um aumento do pico do crômio e do pico do azoto. Estes resultados confirmam que o filme depositado em segundo lugar é composto por nitreto de crômio.

A Figura 36 mostra a composição do primeiro revestimento depositado. Neste, o primeiro pico do crômio apresenta um crescimento e o segundo pico mantém-se elevado. Há ainda a diminuição do pico do azoto. Isto indicia que o filme depositado é apenas de crômio, em consonância com os resultados obtidos por elétrons retrodifundidos, em que a primeira camada depositada apresenta um tom mais claro do que a segunda.

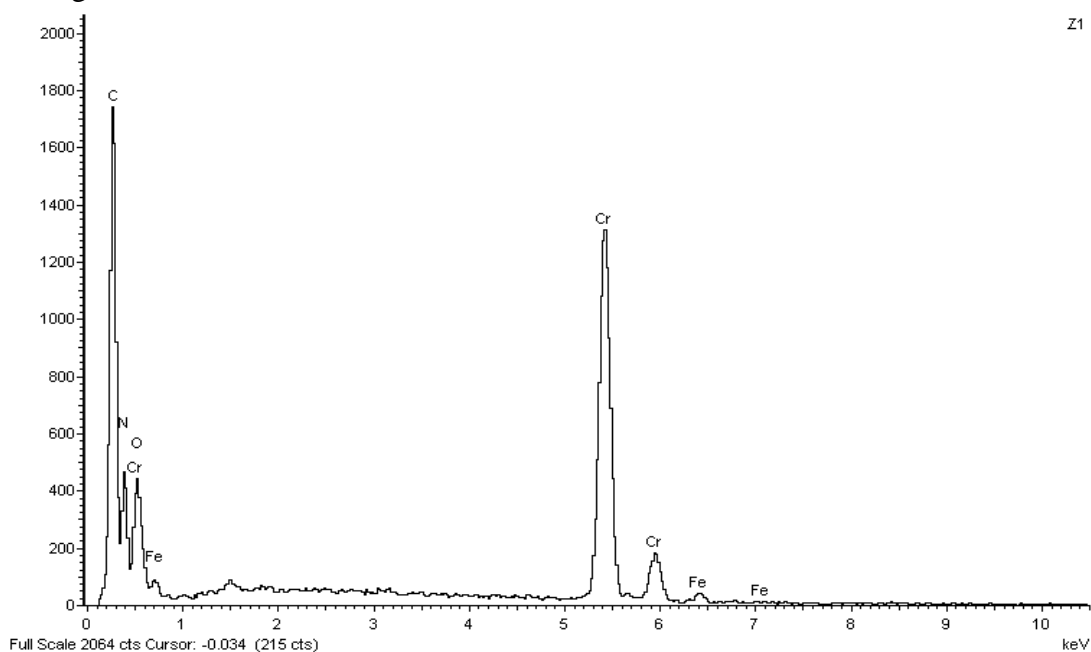


Figura 34 – Espectro EDS do último filme depositado durante o processo de UMS.

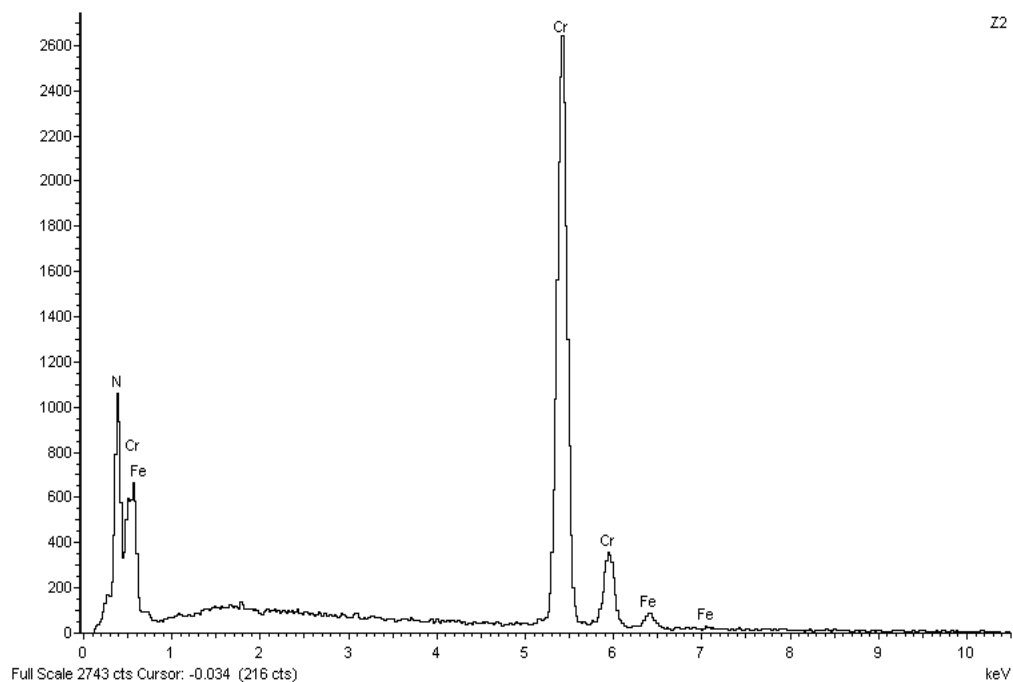


Figura 35 – Espetro EDS do segundo filme depositado durante o processo de UMS.

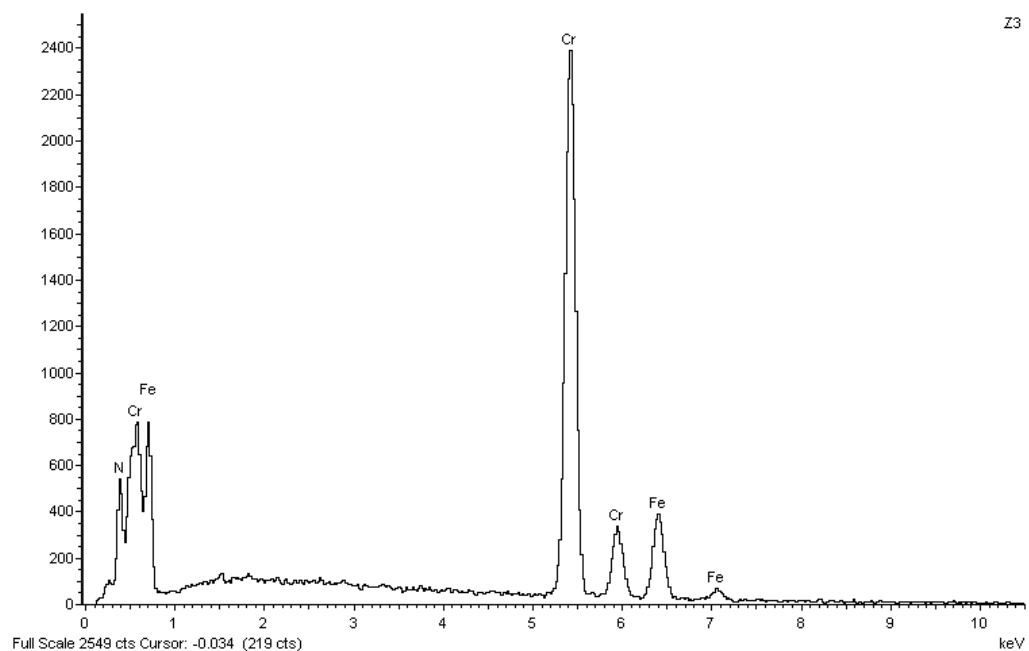


Figura 36 – Espetro EDS do primeiro filme depositado durante o processo de UMS.

No caso do filme depositado por PACVD, a composição do filme superficial é semelhante à composição do seu homólogo no filme depositado por UMS, ou seja essencialmente carbono. O espectro da Figura 37 confirma isso mesmo. Mais uma vez o volume de interacção do feixe atinge elementos de outras camadas, como é exemplo o pico de segunda ordem do crómio. A segunda camada tem uma composição diferente do filme depositado por UMS, tal como ilustra a Figura 38. Neste caso nenhum pico referente ao azoto está presente no espectro. Estão presentes diversos picos para o crómio, indicando a sua presença nesta camada e existe ainda a presença do pico de carbono. Isto leva a pensar que esta camada é composta por carboneto de crómio. A camada depositada sobre o substrato, cujo espectro está apresentado na Figura 39, apresenta diminuição do pico do carbono em relação ao espectro do filme intermédio, e a manutenção dos picos de crómio. Isto leva a pensar que esta primeira camada apresenta apenas crómio na sua constituição.

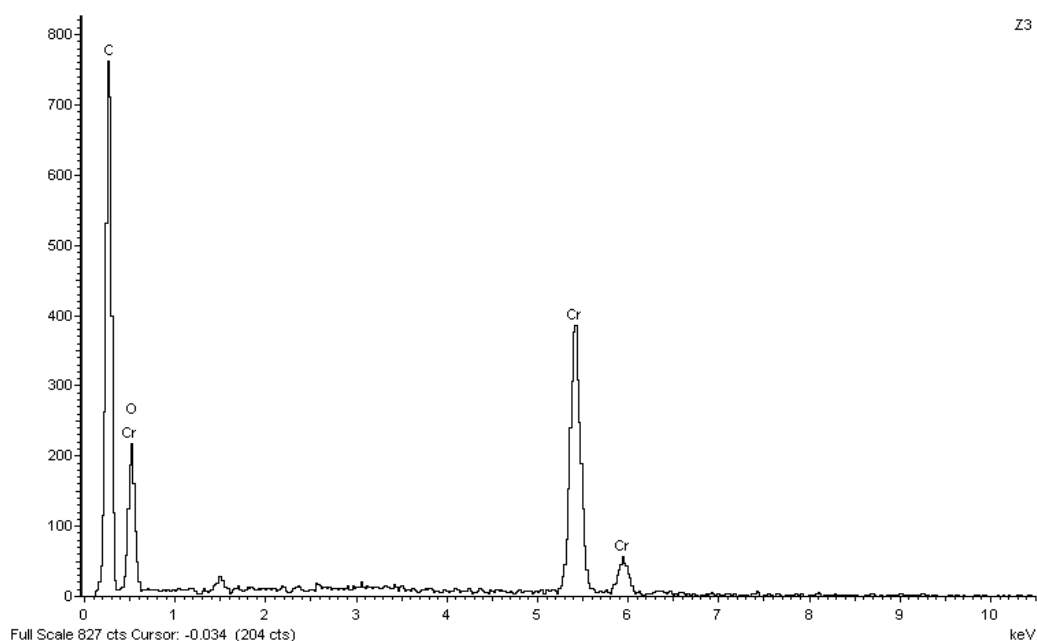


Figura 37 – Espectro EDS do terceiro filme depositado durante o processo de PACVD.

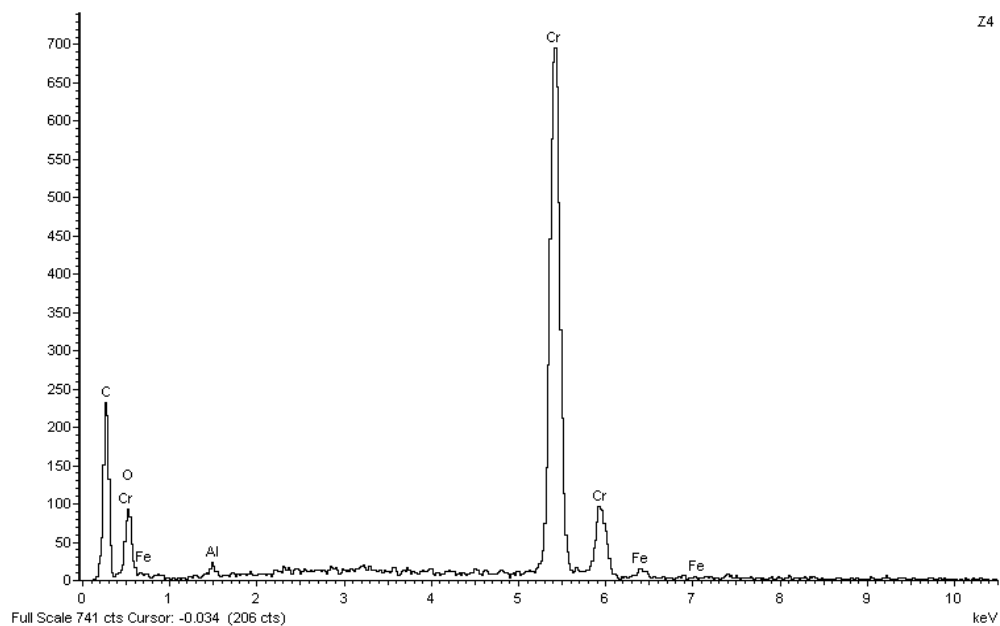


Figura 38 – Espectro EDS do segundo filme depositado, durante o processo de PACVD.

Tanto num caso como no outro as camadas intermédias têm como objectivo aumentar a adesão entre substrato e filmes DLC, que é mais difícil sem a sua presença.

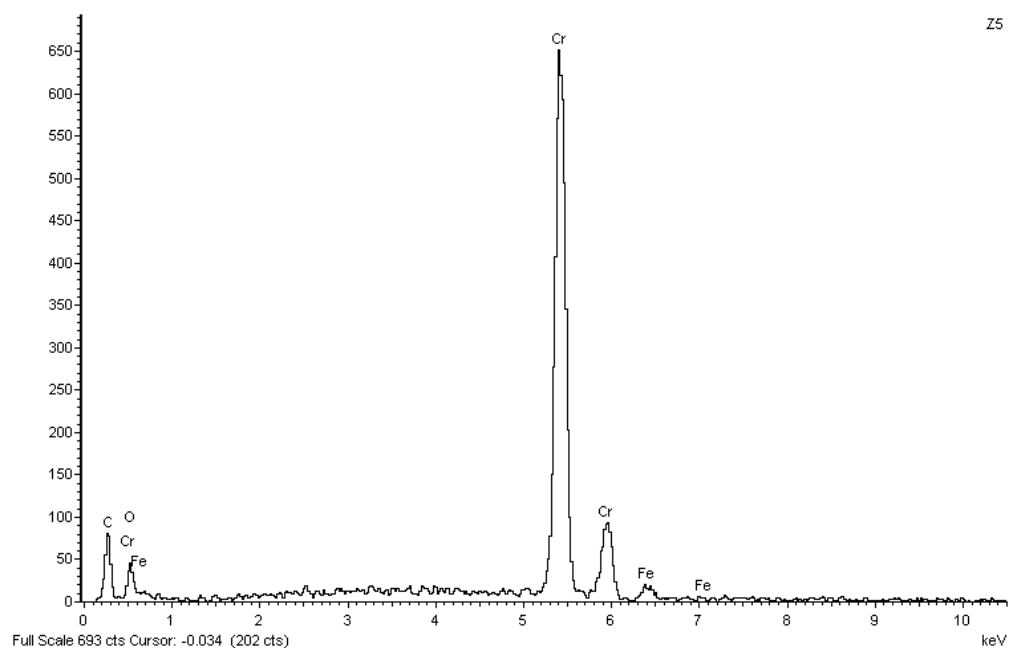


Figura 39 – Espectro EDS do primeiro filme depositado, durante o processo de PACVD.

8.4 ENSAIOS BOLA-DISCO

As três amostras e as respectivas pistas de desgaste são apresentadas na Figura 40.

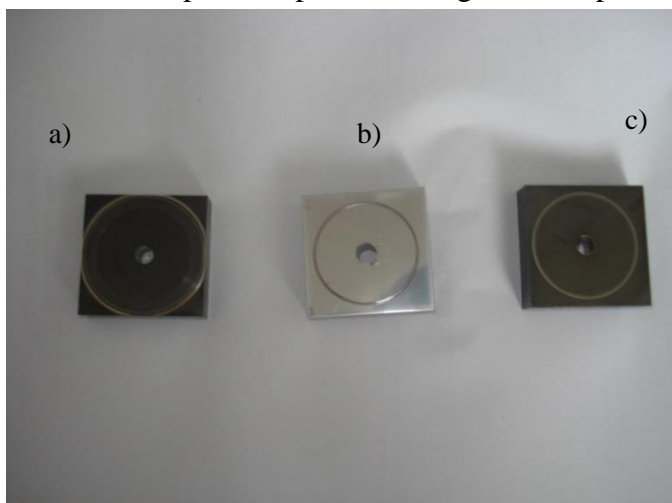


Figura 40 - Amostras de bola-disco após ensaio. a) filme depositado por PACVD + UMS; b) filme depositado por UMS a 220°C e 75V; c) filme depositado por UMS a 345°C.

A pista da primeira amostra ensaiada apresenta um perímetro maior do que as outras duas. Isto deveu-se a questões de trepidação durante o ensaio que levaram a que a ponteira se deslocasse ligeiramente. Assim a distância percorrida nesta amostra foi maior cerca de 500 metros.

Os resultados do ensaio são apresentados na Tabela 6. Nela são apresentados a massa inicial das amostras e a massa após o ensaio, a partir da qual se pode retirar o volume perdido durante o ensaio. Para este cálculo foi utilizada a massa volúmica do carbono grafítico que é 2.220 g/cm³. Nos três ensaios realizados verificou-se a formação de uma camada transferida para a bola de alumina.

Tabela 6 – Parâmetros medidos e calculados através do ensaio de desgaste.

	PACVD+UMS	UMS 220°C	UMS 345°C
Massa inicial (g)	126,511	126,524	126,475
Massa final (g)	126,509	126,521	126,474
Variação da Massa (g)	0,002	0,003	0,001
Volume (mm ³)	9,00901×10 ⁻⁰⁷	1,3514×10 ⁻⁰⁶	4,5045×10 ⁻⁰⁷
Coefficiente de Desgaste (mm ³ /Nm)	2,06392×10 ⁻¹¹	3,9922×10 ⁻¹¹	1,33073×10 ⁻¹¹

Estes coeficientes de fricção são considerados ultra baixos pela bibliografia [31],[32].

Comparando os filmes entre si, verifica-se que o filme com menor coeficiente de desgaste é o filme depositado por UMS a alta temperatura seguido do filme depositado com a técnica híbrida e finalmente o filme com pior coeficiente de desgaste é o filme depositado a baixa temperatura.

9 CONCLUSÕES E POSSÍVEIS DESENVOLVIMENTOS

Após analisar os resultados obtidos durante este trabalho e através da pesquisa bibliográfica efectuada, percebe-se que os filmes depositados durante este trabalho são maioritariamente constituídos por fase sp^2 e com uma fração sp^3 muito reduzida. Todas as alterações realizadas durante o trabalho não causaram uma modificação do tipo de carbono depositado. A diminuição de temperatura e o aumento da diferença de potencial aplicada à mesa não resultaram em aumentos consideráveis na dureza. O único espectro analisado para estes filmes confirma esta previsão de baixas percentagens de sp^3 . A dificuldade em analisar os restantes filmes vem revelar que a estrutura dos filmes foi modificada, mas não ao nível da percentagem de ligações sp^3 , mas provavelmente ao nível da espessura do filme ou da sua continuidade e coesão. Por isso seria interessante analisar estes filmes através de microscopia electrónica de varrimento, para poder confirmar estas conclusões que aqui se tiram. Poderia ter sido usada outra técnica em alternativa ao EDS para determinar a composição dos filmes, porque além de os raios-X obtidos terem origem em profundidades mais elevadas, o carbono encontra-se no limite do número atómico detetável. A utilização de XPS seria uma alternativa mais eficaz para este efeito.

Para poder confirmar as percentagens de ligações sp^3 , seria interessante utilizar uma outra técnica que permitisse determinar esta percentagem, tal como EELS, NMR e XPS.

Esta estrutura maioritariamente gráfica leva a pensar que o efeito de *ion plating* dos iões de árgon não é suficientemente intenso para se transformar o filme que está a ser depositado num filme mais perto da estrutura do diamante. Por isto deveria determinar-se a energia com que os iões de árgon estão a embater contra o filme de carbono em deposição, energia que se estima ser de 100eV para grandes percentagens de sp^3 . Isto poderia ser alcançado com um espectrómetro de Faraday. O passo seguinte seria perceber quais os parâmetros a modificar para conseguir atingir melhores resultados. Pelos resultados obtidos neste trabalho a diferença de potencial não está a ter grande

influência no aumento da energia destas partículas. Alterar a técnica de deposição destes filmes seria uma alternativa. O Filtered Cathodic Vacuum Arc seria uma possibilidade, bem como outras técnicas assistidas por canhão de iões.

Determinar o módulo de Young dos filmes, através de nanoindentação acrescentaria valor à caracterização destes filmes e daria ainda uma ideia da real dureza do filme, pois as medições com um microdurometro têm influência das camadas intermédias e do substrato.

Ao nível tribológico, a determinação do coeficiente de fricção de todos os filmes depositados seria interessante para poder confirmar os baixos coeficientes apresentados por este tipo de filmes, e possibilitando uma comparação entre os filmes obtidos neste trabalho. O teste de risca com vista a determinar a força de adesão entre filme e substrato, ajudaria a caracterizar ainda melhor estes filmes quanto à sua tribologia.

10 BIBLIOGRAFIA

- [1] Robertson, J., Diamond-like amorphous carbon, Reports: A Review journal, Volume 37, 2002;
- [2] Wei, Q., Narayan, J., Superhard diamondlike carbon: preparation, theory, and properties, International Materials Reviews, Volume 5, 2000;
- [3] Robertson, J., Classification of Diamond-like Carbons in Tribology of Diamond-Like Carbon Films Fundamentals and Applications, Springer, 2008;
- [4] Bunshah, Rointan F., Handbook of Hard Coatings, Noyes Publications, New York, 2001;
- [5] Martin, Peter M., Handbook of deposition technologies for films and coatings third edition science, applications and technology, Segunda edição, Elsevier, 2005;
- [6] Kelly, P.J., Arnell, R.D., Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications, Vacuum, Volume 56, 2000;
- [7] Martin, Peter M., Introduction to Surface Engineering, Scrivener, New Jersey, 2011;
- [8] Pierson, Hugh O., Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD) Principles, Technology, and Applications, Segunda edição, Noyes Publications, 1999;
- [9] Diamond-Like Carbon Coatings for Tribology: Production Techniques, Characterization Methods and Applications

- [10] Fuß, H.G., Frank, M., Industrial Production of DLC Coatings, in *Tribology of Diamond-Like Carbon Films Fundamentals and Applications*, Springer, 2008;
- [11] Bewilogua, K., et al, DLC based coatings prepared by reactive d.c. magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, Volume 447 – 448, 2004;
- [12] Schwan, S., Ulrich, S., et al, Tetrahedral amorphous carbon films prepared by magnetron sputtering and dc ion plating, *Journal of Applied Physics*, Volume 79, 1996;
- [13] Ferrari, Andrea, Non-destructive Characterisation of Carbon Films in *Tribology of Diamond-Like Carbon Films Fundamentals and Applications*, Springer, 2008;
- [14] Ferrari, A. C., Robertson, J., Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Physical Review*, Volume 61, The American Physical Society, 2000;
- [15] Ferrari, Andrea Carlo, Robertson, John, Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, Diamond-like carbon, and nanodiamond, The Royal Society, 2004;
- [16] Chu, Paul, Li, Liuhe, Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films, *Materials Chemistry and Physics*, Volume 96, 2006;
- [17] Irmer, Gert, Dorner-Reisel, Annett, Micro-Raman Studies on DLC Coatings, *Advanced Materials Engineering*, Volume 7, 2005;
- [18] Ferrari, A. C., Robertson, J., Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon, *Physical Review*, Volume 64, The American Physical Society, 2001;
- [19] Casiraghi, C., Ferrari, A. C., Robertson, J., Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons, *Physical Review*, The American Physical Society, Volume 72, 2005;
- [20] Cui, W.G., et al, Quantitative measurements of sp³ content in DLC films with Raman spectroscopy, *Surface and Coatings Technology*, Volume 205, 2010;
- [21] Malzbender, J., et al, Measuring mechanical properties of coatings: a methodology applied to nano-particle-filled sol-gel coatings on glass, *Reports: A Review Journal*, Volume 36, 2002;
- [22] Kim, Do Kyung, Nanoindentation Basic Principle, Department of Materials Science and Engineering, disponível em: <http://pt.scribd.com/doc/39898982/18/Continuous-Stiffness-Measurement-CSM 2010>;

- [23] Lemoine, P. et al, Mechanical Characterisation and Properties of DLC Films in Tribology of Diamond-Like Carbon Films Fundamentals and Applications, Springer, 2008;
- [24] Holmberg, K., Matthews, A., Coatings Tribology – Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering, Tribology Series, 28, Elsevier, 1998;
- [25] Fontaine, J., Donnet, C., Erdemir, A., Fundamentals of the Tribology of DLC Coatings, in Tribology of Diamond-Like Carbon Films Fundamentals and Applications, Springer, 2008;
- [26] Erdemir, A., Donnet, C., Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects, Journal of Physics D: Applied Physics, Volume 39, 2006;
- [27] ASTM Standards, Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus, Seção 03 Metals Test Methods and Analytical Procedures, Volume 03.02 Wear and Erosion; Metal Corrosion, 2004;
- [28] Cabello, S, Coefficient of Friction & Wear Testing of Plasma Coating, NANOVEA, 2010;
- [29] SEM – Scanning Electron Microscope A to Z: Basic Knowledge for Using SEM, JEOL Serving Advanced Technology, Japan, 2012;
- [30] Radetic, Tamara, Fundamentals of Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive X-ray Analysis in SEM and TEM, Faculdade de Tecnologia e Metalurgia, Universidade de Belgrado, Servia, 2011;
- [31] Zambrano, H., entre outros, Characterization of DLC coatings deposited by rf magnetron sputtering, Thin Solid Films, Volume 373, 2000;
- [32] Zhan, Changyong, entre outros, Characterization of amorphous hydrogenated carbon films deposited by MFPUMST at different ratios of mixed gases, Materials Science, Volume 35, Indian Academy of Sciences, 2011;
- [33] Grill, A., Review of the tribology of diamond-like carbon, Wear, Volume 168, 1993;
- [34] Grill, A., Tribology of Diamondlike carbon and related materials: an updated review, Surface and Coatings Technology, Volume 94, 1997.